

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Catalisadores de Rutênio em Líquidos Iônicos Suportados: Síntese e Aplicação na
Reação de Hidrogenação de Benzeno**

Lucas Foppa

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, março de 2015.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LUCAS FOPPA

**CATALISADORES DE RUTÊNIO EM LÍQUIDOS IÔNICOS SUPORTADOS:
SÍNTESE E APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO DE BENZENO**

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Jairton Dupont

Porto Alegre, março de 2015.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto de 2013 e março de 2015, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação do Professor Doutor Jairton Dupont. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dra. Liane Marcia Rossi
Instituto de Química - USP

Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker
Instituto de Química - UFRGS

Prof. Dra. Maria do Carmo Martins
Instituto de Química - UFRGS

Prof. Dr. Jairton Dupont
Orientador

AGRADECIMENTOS

Aos professores da banca examinadora por terem aceito o convite para discutir este trabalho.

Ao professor Dr. Jairton Dupont pela oportunidade de, há tantos anos, fazer parte de seu grupo, pela orientação e confiança.

Ao MSc. Leandro Luza pelas discussões e por ter dado início à pesquisa apresentada nesta dissertação, tendo realizado a síntese e a caracterização dos suportes utilizados neste trabalho.

Ao Dr. Aitor Gual, pelas discussões e ajuda na realização da parte experimental deste trabalho.

À Dra. Emily Smith e ao professor Dr. Peter Licence pela disponibilidade e acolhida na Universidade de Nottingham para a realização dos experimentos de XPS.

Ao professor Dr. Henri Schrekker por acompanhar meu estágio docência durante o mestrado.

Aos colegas do Laboratório de Catálise Molecular pelo companheirismo.

RESUMO

Nanopartículas (NPs) de rutênio bem distribuídas foram produzidas sobre suportes de Al_2O_3 modificados por líquidos iônicos (LIs) derivados do cátion imidazólio ancorados covalentemente contendo diferentes ânions e cadeias laterais alquílicas do cátion por simples *Sputtering* de um alvo de rutênio. Esses catalisadores foram caracterizados através das técnicas de microscopia eletrônica (MET) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). De acordo com os dados obtidos por MET, o tamanho das NPs é controlado pela quantidade de metal depositada. Além disso, a estrutura do LI suportado pode ser estudada a partir de modelos para os espectros XPS de regiões de interesse.

Essas NPs são catalisadores ativos para a hidrogenação de benzeno e dependendo da natureza do LI utilizado para modificar o suporte (hidrofílico ou hidrofóbico), diferentes comportamentos catalíticos foram observados. Números de *turnover* (TON) de até 27000 com uma frequência de *turnover* (TOF) de 9830 h^{-1} foram alcançados com NPs de rutênio de 6,4 nm suportadas em Al_2O_3 modificado com LI contendo o ânion $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, enquanto que valores superiores de seletividade inicial para ciclohexeno (20% à conversão de benzeno de 1%) foram atingidos para NPs de rutênio de 6,6 nm no caso em que os ânions Cl^- e BF_4^- foram usados.

Essas observações sugerem que o LI suportado interage com a superfície das NPs, modificando a reatividade desses sistemas catalíticos. Essas descobertas abrem um novo leque de oportunidades no desenvolvimento de NPs metálicas com tamanho controlado e reatividade modificável.

ABSTRACT

Well-distributed ruthenium nanoparticles (NPs) were produced over Al_2O_3 supports modified with covalently anchored imidazolium ionic liquids (ILs) containing different anions and cation lateral alkyl chain lengths by simple sputtering from a ruthenium foil. These catalysts were characterised by means of electron microscopy (TEM) and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). According to data obtained by TEM, the size of the NPs is controlled by the amount of sputtered metal. Furthermore, the structure of the supported IL can be studied using models to fit XPS spectra of regions of interest.

These NPs are active catalysts for the hydrogenation of benzene. Furthermore, depending on the nature of the IL used to modify the support (hydrophilic or hydrophobic), different catalytic profiles were observed. Turnover numbers (TON) as high as 27 000 with a turnover frequency (TOF) of 9830 h^{-1} were achieved with ruthenium NPs of 6.4 nm supported in Al_2O_3 modified with an IL containing the $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ anion, whereas higher initial cyclohexene selectivities (ca. 20% at 1% benzene conversion) were attained for ruthenium NPs of 6.6 nm in the case where Cl^- and BF_4^- anions were used.

Such observations strongly suggest that the supported IL interacts with the NP surface, modifying the reactivity of these catalytic systems. These findings open a new window of opportunity in the development of size-controlled metal NPs with tuneable reactivity.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Líquidos Iônicos.....	18
2.2 Nanopartículas Metálicas.....	19
2.2.1 <i>Magnetron Sputtering</i>	21
2.3 Sistema SILP – Supported Ionic Liquid Phase	23
2.4 Hidrogenação de benzeno catalisada por NPs de rutênio em LIs	25
2.4.1 Hidrogenação parcial de benzeno com catalisadores de rutênio e LIs	27
3. OBJETIVOS	32
4. PARTE EXPERIMENTAL	33
4.1 Considerações Gerais	33
4.2 Síntese dos cloretos de 1-alkuil-3-(trimetóxisililpropil)-imidazólio	34
4.3 Procedimento geral para a funcionalização da alumina A0	35
4.4 Troca do ânion Cl^-	35
4.4.1 Troca do ânion Cl^- para NTf_2^- nas aluminas M1 e B1	36
4.4.2 Troca do ânion Cl^- para PF_6^- na alumina B1	36
4.4.3 Troca do ânion Cl^- para BF_4^- na alumina B1	36
4.5 Deposição de rutênio por <i>Magnetron Sputtering</i> nas aluminas A0, B1, M2, B2, B3 e B4	37
4.6 Testes catalíticos	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 Síntese dos Suportes	38
5.1.1 RMN- ^{29}Si e RMN- ^{13}C no estado sólido	38
5.1.2 Análise Elementar e Adsorção de Nitrogênio.....	42
5.1.3 Infravermelho.....	43
5.2 Deposição de rutênio por <i>Magnetron Sputtering</i>	45

5.2.1	Espectroscopia de Emissão de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)	47
5.3	Reações de Hidrogenação de Benzeno	56
6.	CONCLUSÕES.....	62
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
8.	APÊNDICES.....	66

LISTA DE ABREVIATURAS

LI: Líquido Iônico

NP: Nanopartícula

NHC: *N-heterocyclic carbene* (Carbeno *N*-heterocíclico)

SILP: *Supported Ionic Liquid Phase* (Fase de Líquido Iônico Suportado)

SCILL: *Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer* (Catalisador Sólido com Camada de Líquido Iônico)

SILC: *Supported Ionic Liquid Catalyst* (Catalisador de Líquido Iônico Suportado)

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

RMN: Ressonância Magnética Nuclear

XRF: X-Ray Fluorescence Spectroscopy (Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X)

IV: Infravermelho

CG: Cromatografia Gasosa

FID: *Flame Ionization Detector* (Detector de Ionização por Chama)

XPS: *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X)

RSF: *Relative Sensitive Factor* (Fator de Sensibilidade Relativo)

FWHM: *Full Width at Half Maximum* (Largura à Meia Altura)

BV: Banda de Valência

DLD: *Delay Line Detector*

MAS: *Magic Angle Spining*

DRX: Difração de Raios-X

BJH: Barrett, Joyner e Halenda

BET: Brunauer, Emmett e Teller

B-Spline: *Basis Spline* (Spline Básico)

Conv.: Conversão

Sel.: Seletividade

Rend.:Rendimento

T: Temperatura

P: Pressão

TOF: *Turnover Frequency* (Frequência de *turnover* ou de rotação)

TON: *Turnover Number* (Número de *turnover* ou de rotação)

BMI: 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (cátion)

MMT: Montmorillonita

TMG: 1,1,3,3-tetrametilguanidínio (cátion)

TFA: Trifluoroacetato (ânion)

DCA: Dicianamida (ânion)

B3MPyr: 1-*n*-butil-3-metilpiridínio (cátion)

SiMim: 1-metil-3-(trimetóxisililpropil)-imidazólio (cátion)

SiBim: 1-*n*-butil-3-(trimetóxisililpropil)-imidazólio (cátion)

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. NPs de rutênio (Ru) em um sistema SILP suportado em Al ₂ O ₃ aplicado à hidrogenação de benzeno.....	17
Figura 2. Cátions e ânions de LIs comumente empregados.	18
Figura 3. Modelos de estabilização de NPs metálicas.....	20
Figura 4. Deposição de NPs metálicas sobre substrato sólido pela técnica de <i>Magnetron Sputtering</i>	22
Figura 5. Princípio do sistema SILP.....	23
Figura 6. Classificação dos sistemas SILP segundo sua estrutura.	24
Figura 7. Calores de hidrogenação das espécies envolvidas na hidrogenação de benzeno.....	28
Figura 8. Modos de ligação possíveis entre as moléculas de LI e o suporte.	38
Figura 9. Modos de ligação possíveis das moléculas de LI entre si.....	38
Figura 10. Espectros de RMN- ²⁹ Si em estado sólido das amostras	40
Figura 11. Espectros de RMN- ¹³ C em estado sólido das amostras.....	41
Figura 12. Espectro de IV da alumina original A0	43
Figura 13. Espectros de IV dos suportes sintetizados	44
Figura 14. Micrografias obtidas por MET em campo escuro dos catalisadores e respectivos histogramas com a distribuição de tamanho das NPs.....	47
Figura 15. Representação do ajustes obtidos utilizando o modelo para a região C 1s/Ru 3d nas amostras	53
Figura 16. Representação da região da Banda de Valência (BV) para os catalisadores sintetizados.....	56
Figura 17. Curvas de conversão para a hidrogenação de benzeno com os catalisadores sintetizados.....	57
Figura 18. Perfis de seletividade obtidos com os catalisadores sintetizados	60
Figura 19. Perfis de seletividade iniciais obtidos com o catalisadores impregnados por LI...61	
Figura 20. Espectros XPS exploratórios das amostras de catalisadores.....	66
Figura 21. Espectros XPS da região do sinal Al 2p das amostras de suportes	70
Figura 22. Espectros XPS da região Al 2p das amostras de catalisadores	70
Figura 23. Espectros XPS da região do sinal N 1s das amostras de suportes.....	71
Figura 24. Espectros XPS da região N 1s das amostras de catalisadores.....	71
Figura 25. Espectros XPS da região do sinal Cl 2p das amostras de suportes	72
Figura 26. Espectros XPS da região Cl 2p das amostras de catalisadores	72

Figura 27. Espectros XPS da região do sinal C 1s das amostras de suportes	73
Figura 28. Espectros XPS da região C 1s/Ru 3d das amostras de catalisadores	74
Figura 29. Espectros XPS da região da Banda de Valência dos suportes e catalisadores sintetizados.....	75

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Funcionalização da superfície de Al_2O_3 com LI contendo grupos silanos.	25
Esquema 2. Rotas sintéticas para obtenção do Nylon-6.....	26
Esquema 3. Esquema reacional para a síntese de [SiMim][Cl] e [SiBim][Cl].	34
Esquema 4. Esquema reacional para a troca de ânions dos LIs suportados.	35

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Hidrogenação de benzeno catalisada por NPs de Ru em LIs.	27
Tabela 2. Hidrogenação parcial de benzeno catalisada por NPs de Ru em LIs.	29
Tabela 3. Deslocamentos químicos de RMN- ²⁹ Si dos suportes sintetizados.	40
Tabela 4. Deslocamentos químicos de RMN- ¹³ C dos suportes sintetizados.	41
Tabela 5. Percentuais mássicos de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio nos suportes sintetizados obtidos por análise CHN.	42
Tabela 6. Área específica, volume e diâmetro de poro dos suportes sintetizados.	43
Tabela 7. Percentuais mássicos de metal nos catalisadores sintetizados e diâmetro médio das NPs.	45
Tabela 8. Composição elementar da superfície das amostras por XPS.	48
Tabela 9. Comparação entre a razão estequiométrica teórica do LI suportado e os valores observados por XPS.	49
Tabela 10. Restrições utilizadas para o modelo das componentes C 1s e Ru 3d.	52
Tabela 11. Energias de ligação obtidas pelo ajuste do modelo aos espectros obtidos.	54
Tabela 12. Quantificação das espécies de rutênio e razão Ru/C nos catalisadores.	55
Tabela 13. Resultados catalíticos obtidos com os catalisadores sintetizados.	58
Tabela 14. Identificação dos sinais nos espectros exploratórios de XPS das amostras de catalisadores sintetizados.	67

1. INTRODUÇÃO

Inicialmente denominados “sais fundidos”, os líquidos iônicos (LIs) ganharam crescente destaque dentro da química nas últimas décadas. O número de publicações científicas e de grupos de pesquisa relacionados ao tema aumentaram à medida que as características e aplicações dos LIs foram investigadas. Originalmente, aos LIs foi atribuída a função de solvente em diversas reações químicas. No entanto, sua versatilidade tornou possível diversas outras aplicações de LI com interesse industrial tais como a extração, a química fina, a síntese de materiais nanométricos e a catálise, para nomear algumas.¹

Dentro da ramo da catálise, LIs derivados do cátion imidazólio se mostraram capazes de estabilizar catalisadores metálicos particulados evitando sua aglomeração, muitas vezes dando origem a nanopartículas (NPs) metálicas com tamanho e forma bem definidos.² Esse avanço permitiu com que o metal fosse usado com maior eficiência, já que a superfície disponível para a catálise em uma dada quantidade de átomos é relativamente maior em uma NP. Além disso, a obtenção de NPs com faixas estreitas de tamanho proporcionou a realização de estudos correlacionando estrutura e performance outrora inviáveis, relacionando, por exemplo, tamanho de NP com atividade catalítica de uma forma menos sujeita a erros.³

Alguns LIs já são utilizados dentro de processos industriais e muitos estão disponíveis comercialmente. Entretanto, seu custo ainda é elevado e a grande quantidade de meio iônico requerida para a utilização, em grande escala, de sistemas de NPs estabilizadas por LIs para a catálise pode inviabilizar economicamente o processo. Uma das alternativas adotadas para superar este problema é o uso de sistemas conhecidos como fase de líquido iônico suportada, em inglês *Supported Ionic Liquid Phase* (SILP).⁴ O princípio de sistemas SILP é dispersar o LI na forma de uma fina camada sobre um suporte sólido de elevada área superficial, como SiO_2 e Al_2O_3 , a fim de aliar a capacidade estabilizante dos LIs frente às NPs com as vantagens dos suportes sólidos, principalmente no que diz respeito à operabilidade industrial. Dessa forma, a quantidade de LI necessária é reduzida. A Figura 1 apresenta uma representação de um sistema SILP contendo NPs de rutênio na reação de hidrogenação de benzeno.

Na literatura encontram-se diversos exemplos de NPs metálicas depositadas em SILPs aplicadas a reações de hidroformilação, carbonilação, hidrogenação e epoxidação, entre outras.⁵⁻⁸ Além de proporcionar a estabilização das NPs, os LIs podem também influenciar a

reatividade dos catalisadores nesses sistemas, modificando, por exemplo, a atividade catalítica ou seletividade para um dado produto.⁹

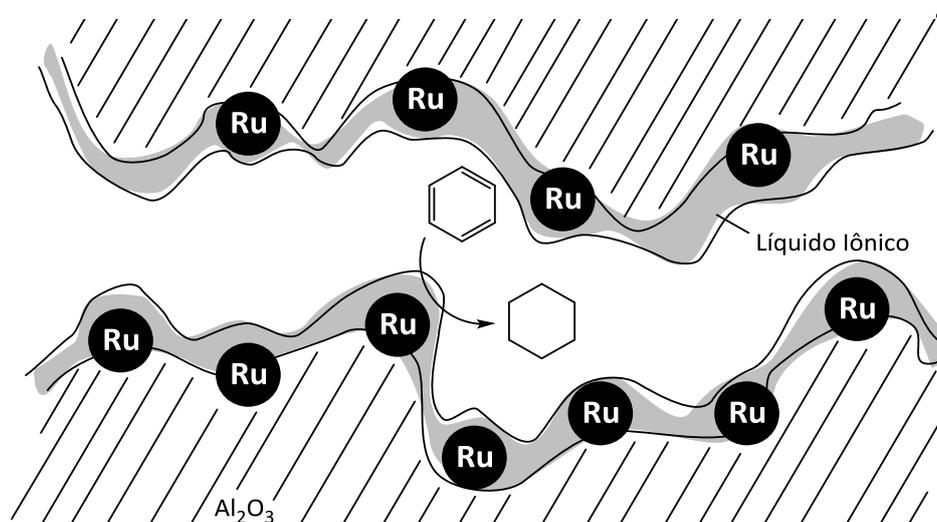


Figura 1. NPs de rutênio (Ru) em um sistema SILP aplicado à hidrogenação de benzeno.

A fim de depositar as NPs metálicas sobre os suportes contendo LIs, geralmente utilizam-se métodos químicos (*bottom-up*) de impregnação por via úmida e redução/decomposição. Uma solução do precursor metálico (organometálico ou inorgânico) é adicionada ao suporte e um agente redutor é usado para reduzi-lo (ou decompô-lo), dando origem às NPs.¹⁰ Todavia, etapas de lavagem e filtragem podem eventualmente modificar ou até mesmo remover o LI suportado. Ademais, com essa abordagem de síntese, traços do precursor podem estar presentes no catalisador final. Para contornar esses problemas, o emprego de técnicas físicas (*top-down*) de deposição tem sido apontado para garantir a obtenção de NPs com superfícies mais “limpas”.¹¹

Um dos métodos físicos de obtenção de NPs metálicas com crescente interesse é a técnica de *Magnetron Sputtering*, que inicialmente esteve voltada à produção de filmes finos mas que foi adaptada, dentro da química, para a geração de NPs em líquidos de baixa volatilidade como silicone, óleos vegetais e LIs.^{12, 13} O desenvolvimento da instrumentação das câmaras de *Sputtering* permitiu também, nos últimos anos, a deposição de NPs metálicas sobre suportes sólidos, área de pesquisa ainda pouco explorada.¹⁴⁻¹⁶

Neste trabalho, deseja-se investigar a síntese e as propriedades catalíticas de NPs de rutênio obtidas por *Magnetron Sputtering* sobre suportes de γ -Al₂O₃ modificados por LIs (sistemas SILP) derivados do cátion dialquilimidazólio.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Líquidos Iônicos

Líquidos iônicos (LIs) são definidos de forma genérica como sais com ponto de fusão abaixo de 100 °C. A maioria deles possui em sua estrutura um cátion orgânico e um ânion inorgânico poliatômico. Suas propriedades físico-químicas variam significativamente ao se combinar diferentes cátions e ânions, tornando-os muito versáteis e facilmente modificáveis segundo a aplicação visada.^{1, 17, 18} Os LIs utilizados com maior frequência são aqueles derivados dos cátions imidazólios, piridínios e pirrolidínios, possuindo como ânions o tetrafluorborato (BF_4^-), o N-triflato ($\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$) e o hexafluorofosfato (PF_6^-). As estruturas das espécies catiônicas bem como as aniônicas são mostradas na Figura 2.

Algumas das características particulares dos LIs decorrentes do fato de que eles são formados inteiramente por espécies iônicas que interagem eletrostaticamente são: pressão de vapor quase nula, não inflamabilidade, boa estabilidade térmica, densidade elevada e imiscibilidade com alguns solventes orgânicos. Entretanto, é importante notar que alguns LIs também apresentam interações fracas do tipo ligação de hidrogênio e π - π *stacking* que dão origem a uma organização supramolecular que pode influenciar a síntese de materiais nesses meios.¹⁹

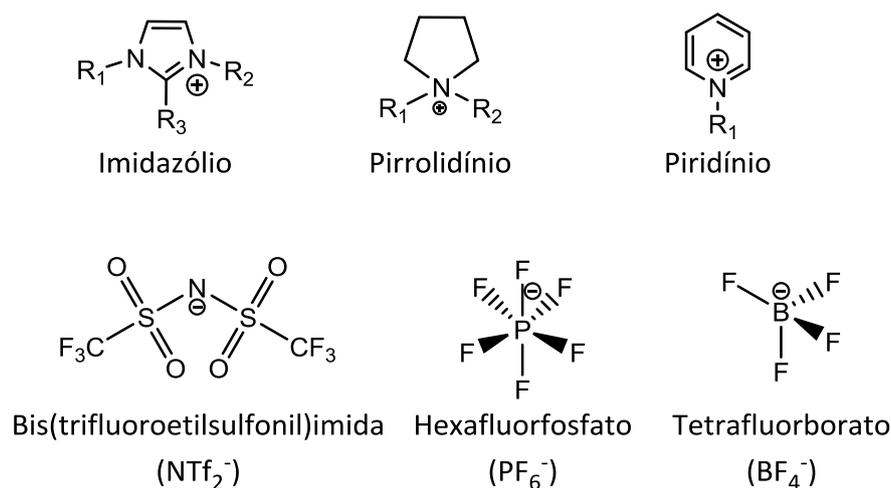


Figura 2. Cátions e ânions de LIs comumente empregados.

Diferentes grupamentos podem fazer parte das ramificações do anel imidazólio (R_1 , R_2 e R_3 na Figura 2) segundo a aplicação desejada. Para a síntese e estabilização de NPs, as ramificações comumente utilizadas nas posições R_1 e R_2 são grupamentos alquílicos lineares como metil, etil, *n*-butil e *n*-decil. Um dos cátions mais utilizados é o BMI, ou 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, que pode ser obtido por métodos bem estabelecidos.²⁰ A escolha desses grupos é importante pois influencia a extensão dos domínios polares e apolares do LI (organização supramolecular) onde ocorrerá a formação da NP, tendo frequentemente impacto no tamanho das mesmas.^{2, 21} Quanto à R_3 , em geral um hidrogênio com propriedades ácidas é mantido, favorecendo a interação do LI com a NP metálica através de carbenos *N*-heterocíclicos (NHC).²² LIs com ramificações contendo grupos silicatos são utilizados na modificação de superfícies de óxidos inorgânicos, dando origem a sistemas SILP (seção 2.3).

2.2 Nanopartículas Metálicas

O desenvolvimento de técnicas analíticas que fornecem detalhes sobre a estrutura dos materiais em escala nanométrica e até mesmo atômica, como por exemplo a microscopia eletrônica de transmissão (MET), fez surgir uma série de novas áreas de pesquisa englobadas dentro do que se costuma denominar nanotecnologia. Na química, e mais especificamente na “nanocatálise”, são de particular interesse NPs de metais de transição capazes de atuar como catalisadores em processos heterogêneos (heterotópicosⁱ) e mesmo homogêneos (homotópicos), neste último caso funcionando como “reservatório” de espécies monometálicas cataliticamente ativas.²³⁻²⁶

NPs metálicas apresentam maior proporção de átomos superficiais quando comparadas a catalisadores heterogêneos clássicos, o que representa maior aproveitamento do metal, que tem geralmente custo bastante elevado. Além disso, elas podem se comportar de maneira distinta ao bulk metálico quando catalisando reações químicas, já que a configuração geométrica dos átomos é distinta (sítios de terraço, cantos, etc) e seus níveis eletrônicos são diferentes em relação ao bulk. NPs de ouro, por exemplo, podem ser catalisadores ativos para uma série de reações apesar de o metal não o ser.²⁷ Já foram reportados também comportamentos reativos distintos para intervalos de tamanhos de alguns nanômetros, como

ⁱ Os conceitos heterotópico e homotópico estão relacionados à quantidade de átomos metálicos envolvidos em uma reação catalítica, sendo hetero referente a um catalisador onde mais de um átomo do catalisador interage simultaneamente com uma molécula de substrato. Estas definições nem sempre coincidem com os termos clássicos heterogêneo e homogêneo, que podem levar a ambiguidades.

no caso da reação de oxidação catalítica do monóxido de carbono por NPs de rutênio de diâmetros médios na faixa de 2-6 nm.³

Se por um lado a vasta superfície das nanopartículas é desejável para a catálise, por outro ela eleva a energia do sistema – átomos na superfície possuem energia mais elevada – e as torna termodinamicamente instáveis. Portanto, NPs metálicas em solução apresentam tendência à aglomeração (formação do bulk metálico). Por esse motivo, são utilizados agentes estabilizantes capazes de interagir com a superfície da NP, evitando a aglomeração. Em se tratando da catálise, é importante que estes estabilizantes não se coordenem fortemente com a superfície, caso contrário poderá ocorrer bloqueio de sítios ativos. As moléculas mais comumente utilizadas para este fim são álcoois, polímeros, ácido cítrico e LIs.²⁴

Os sais derivados do cátion 1-*n*-alquil-3-metilimidazólio pertencem à classe de LIs mais estudadas na preparação de NPs de metais de transição.² De uma forma simplificada, utiliza-se os modelos ilustrados na Figura 3 para explicar as formas pelas quais essa estabilização ocorre: (i) uma bicamada de íons em torno da NP provocaria a repulsão mútua de partículas através de forças de coulomb (eletrostáticas) e (ii) o impedimento estéreo provocado pelos LIs em torno da NP evitaria a aproximação de duas partículas. Entretanto, hoje sabe-se que diversos fenômenos devem ser considerados para explicar a estabilização de NPs metálicas por LIs, tais como a organização supramolecular dos LIs (formação de domínios polares e apolares) e sua relação com a polaridade do precursor metálico, além da natureza ácida do anel imidazólio, como apontado na seção 2.1.

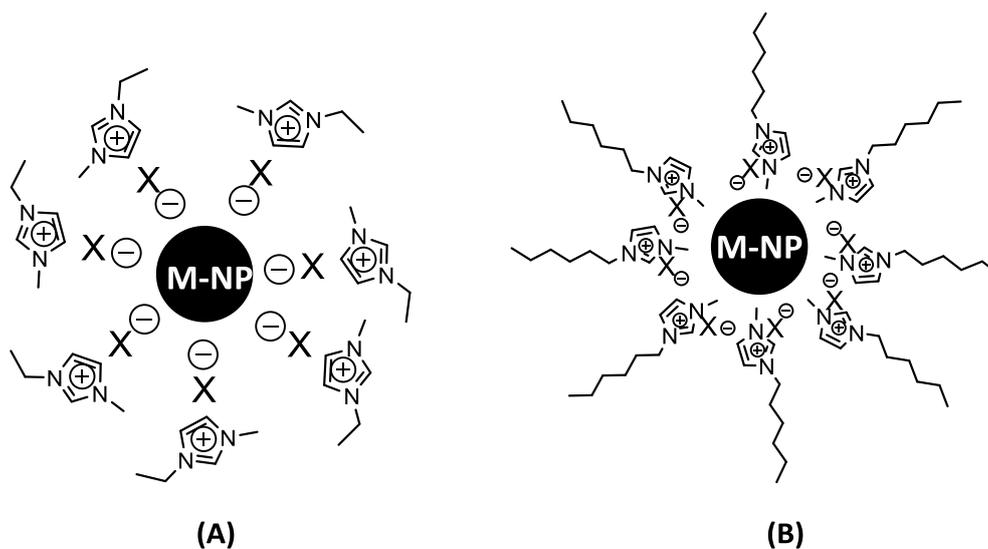


Figura 3. Modelos de estabilização de NPs metálicas (M-NPs) por LIs através de forças eletrostáticas (A) e impedimento estéreo (B).

Diversos sistemas catalíticos baseados em NPs metálicas estabilizadas por LIs foram descritos na literatura. Dentre as reações mais estudadas utilizando esses sistemas estão hidrogenações, oxidações, hidroformilações, carbonilações e acoplamentos C—C (Heck, Suzuki).^{23, 28} De uma forma geral, estes sistemas catalíticos são interessantes por apresentarem (i) maiores atividade ou (ii) seletividade em relação a um catalisador clássico correspondente ou (iii) vantagens no que diz respeito à recuperação e reutilização do sistema catalítico. No segundo caso, o incremento na seletividade pode ser resultado da interação do LI com o metal e/ou com o substrato. Por exemplo, o LI pode controlar o acesso do substrato à superfície da NP ou modificar a densidade eletrônica do metal.²⁹

Os métodos atuais de síntese de NPs, químicos (*bottom-up*) e físicos (*top-down*), fornecem materiais com diferentes características. O método químico, mais difundido atualmente, tem como princípio a redução de um precursor monometálico (organometálico ou inorgânico) por meio de um agente redutor.²⁸ Apesar da obtenção de NPs com tamanho e formas definidos, este método envolve a produção de resíduos químicos e impurezas provenientes do precursor metálico, impossibilitando o uso das NPs para fins biológicos e médicos, por exemplo.

Já os métodos físicos eliminam as etapas de geração de resíduos e de contaminação das NPs uma vez que envolvem apenas um alvo metálico de elevada pureza e o material estabilizante. Dessa forma, são uma opção frente aos métodos tradicionais. Dentre os métodos físicos existentes, os mais estudados são os de evaporação, ablação a *laser* e *magnetron sputtering*, sendo que o último tem ganhado destaque nos últimos anos.¹¹

2.2.1 *Magnetron Sputtering*

Magnetron Sputtering (ou *Sputtering*) é o nome dado a processos de deposição nos quais um material é aspergido de uma fonte sólida ou líquida – o alvo – na forma de átomos (ou clusters) e transportado através do vácuo (ou gás não reativo a baixa pressão) para um substrato onde se deposita. Uma diferença de potencial é provocada por uma fonte de tensão, criando um campo elétrico não uniforme entre o cátodo (alvo) e o ânodo. Na presença de um gás inerte, colisões elétron-gás provocam a ionização das moléculas do gás neutro criando um plasma. O bombardeamento da superfície do alvo por íons gera uma variedade de colisões elásticas e inelásticas que levam à ejeção de partículas: elétrons secundários, átomos neutros, e aglomerados de átomos, sendo estes últimos depositados no substrato, conforme representado na Figura 4.³⁰

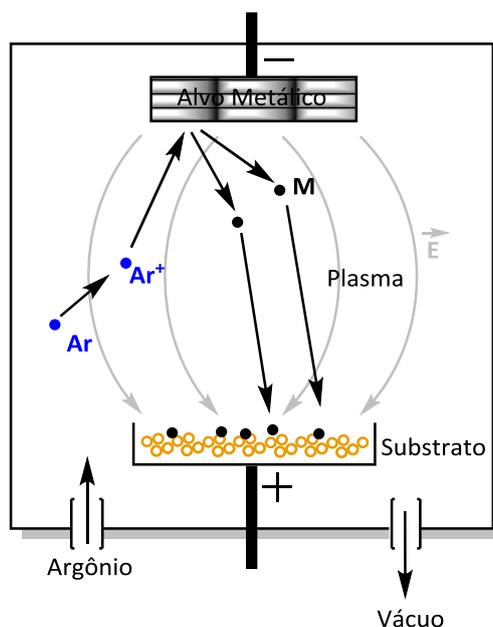


Figura 4. Deposição de NPs metálicas sobre substrato sólido pela técnica de *Magnetron Sputtering*. Adaptado de ³⁰.

Uma das maiores aplicações do *Sputtering* é a formação de filmes finos de óxidos, carbetos, nitretos, hidretos e metais de transição sobre substratos sólido com superfícies regulares. Estes materiais com propriedades elétricas e ópticas melhoradas são frequentemente usados no ramo da microeletrônica (fabricação de semicondutores). No entanto, quando substratos líquidos são utilizados, não são formados filmes finos, mas sim NPs, já que o material depositado pode migrar para o seio do líquido durante o processo.¹¹

Os primeiros trabalhos com a técnica de *Sputtering* envolvendo deposição sobre líquidos utilizaram óleo de silicone. Como esses líquidos não estabilizam de forma satisfatória as NPs formadas durante períodos longos, novos líquidos estabilizantes foram utilizados recentemente, dentre os quais os LIs.¹² NPs de tamanho e formas bem definidas foram obtidas, demonstrando o potencial da metodologia empregada.^{31, 32} No entanto, poucos exemplos de aplicação em catálise foram reportados até hoje.

Outra alternativa interessante sob ponto de vista da catálise é a obtenção, por *Sputtering*, de NPs sobre substratos sólidos em forma de pó, como por exemplo os suportes geralmente empregados em catálise SiO_2 e Al_2O_3 . O desafio na síntese desses materiais é garantir uma distribuição homogênea das partículas ao longo da superfície do suporte, já que formar-se-á um filme caso as NPs sejam depositadas continuamente sobre uma mesma seção do substrato.

Alguns trabalhos já relataram a obtenção de NPs metálicas com pequenas faixas de distribuição de tamanhos sobre suportes sólidos em pó, com o uso de sistemas de agitação

contínua que atuam sobre o suporte durante o processo de deposição por *Sputtering*. Por exemplo, NPs de paládio sobre Al_2O_3 com aplicação na hidrogenação seletiva de dienos conjugados e NPs de rutênio para a conversão de CO_2 em metano foram obtidos.¹⁴⁻¹⁶

2.3 Sistema SILP – Supported Ionic Liquid Phase

NPs estabilizadas por LIs são aplicadas com sucesso a diversas reações químicas, como por exemplo hidrogenações de alcenos e arenos.^{9, 24, 29} Apesar de o meio reacional ser geralmente multifásico, em certos casos é difícil separar a fase dos produtos (orgânica) da fase do catalisador (iônica) após a reação. Nesses sistemas também pode ocorrer desativação do catalisador quando ele é submetido a condições drásticas de temperatura, num processo conhecido por sinterização, que ocorre quando o agente estabilizante é incapaz de atuar em vista das condições drásticas de temperatura ou pressão. Além disso, a quantidade de LI necessária é bastante elevada se considerarmos a escala industrial, o que acaba por inviabilizar economicamente o processo.

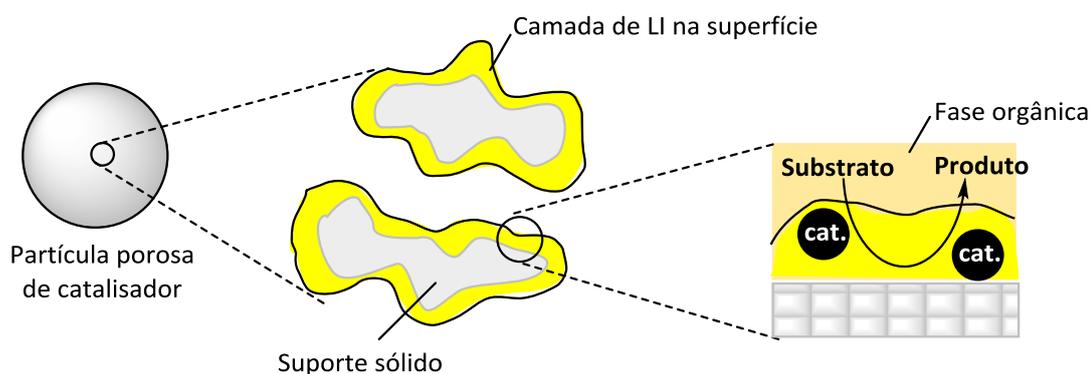


Figura 5. Princípio do sistema SILP. O catalisador (cat.) da reação (molecular ou NP metálica) encontra-se imobilizado na fase de LI. Adaptado de³³.

A fim de superar estes percalços, uma alternativa é o uso de NPs suportadas em sistemas SILP (Supported Ionic Liquid Phase).^{4, 5, 33} O princípio do SILP envolve a “heterogeneização” do LI sobre a superfície de um suporte, i. e., o LI encontra-se sob a forma de uma camada delgada ao longo da superfície do suporte, geralmente um óxido (poroso) com grande área específica como SiO_2 ou Al_2O_3 , conforme mostrado na Figura 5. Dessa forma, o material resultante apresenta propriedades de ambas partes inorgânica (óxido) e iônica-orgânica (LI). Comparado aos sistemas nos quais as NPs são suportadas em LI puro, o SILP apresenta reduzida quantidade de LI, aproveitado de forma mais eficiente, e proporciona

maior estabilidade das NPs, já que a estrutura fixa do suporte sólido também atua como estabilizante. Além disso, o isolamento do catalisador posteriormente à reação é facilitado, sendo inclusive possível a sua utilização em reatores do tipo leito fixo.^{31,34}

Diversas estruturas contendo LIs suportados foram reportadas na literatura. Destacam-se entre os suportes sílicas mesoporosas, zeólitas, aluminas, poliestirenos, nanotubos de carbono e polímeros de sais imidazólios.^{5,33} Quanto ao método de obtenção do SILP, diversas estratégias já foram desenvolvidas (Impregnação, método sol-gel, *grafting*, entre outras), dando origem aos diferentes tipos de SILP apresentados na Figura 6.

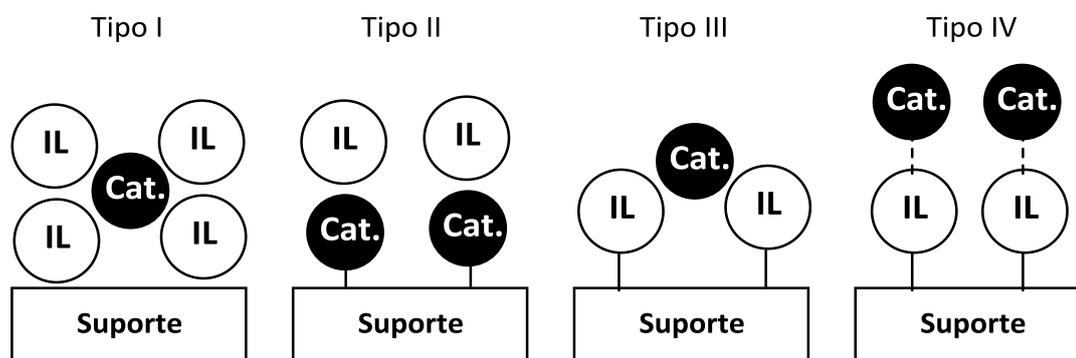


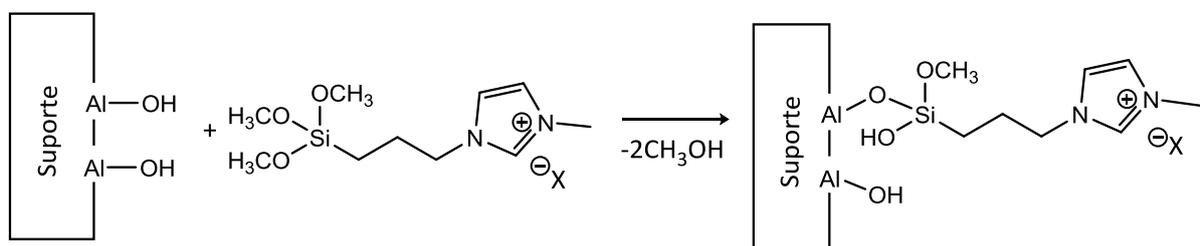
Figura 6. Classificação dos sistemas SILP segundo sua estrutura. Adaptado de³³.

A forma mais simples de preparar um SILP contendo um catalisador metálico (homogêneo ou heterogêneo) é dispersar LI contendo o catalisador sobre o suporte através de impregnação simples (Figura 6.a). Através da impregnação, também é possível recobrir um catalisador suportado tradicional com uma camada (mono ou multi) de LI, dando origem a sistemas do tipo II (Figura 6.b), também descritos por certos autores pelo termo Catalisador Sólido com Camada de Líquido Iônico, ou em inglês *Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer* (SCILL).³³ Embora tenha-se mostrado a eficácia desses tipos de SILP em diversas reações, principalmente no que concerne a seletividade, o fato de o LI estar apenas adsorvido na superfície do suporte torna possível sua lixiviação durante a reação química, principalmente quando o catalisador é usado durante vários ciclos.

Uma das formas usadas para superar esse problema é ancorar covalentemente o LI no suporte sólido antes da incorporação do catalisador, obtendo-se assim SILPs Tipo III e IV. Geralmente, o fragmento contendo o cátion do LI é ligado ao suporte. A diferença entre o Tipo III e o Tipo IV é que este último apresenta o catalisador sob a forma do ânion do LI,

sendo encontrado na literatura sob o termo Catalisador de Líquido Iônico Suportado, em inglês *Supported Ionic Liquid Catalyst* (SILC).

Diversos óxidos funcionalizados com LI podem ser preparados por meio da reação de condensação de grupos hidroxila da superfície do sólido com um derivado de trimetóxiortosilicato $R'Si(OR)_3$, em que R' contém um fragmento imidazólio.^{15, 35} Após a hidrólise destes compostos, ocorre a etapa denominada condensação, que consiste na reação de um grupamento alcóxido do LI com um grupo OH proveniente da superfície do óxido (no exemplo mostrado no Esquema 1, Al_2O_3), com conseqüente formação de álcool. Ocorre dessa maneira a formação de ligações Al–O–Si na superfície, no caso da alumina.

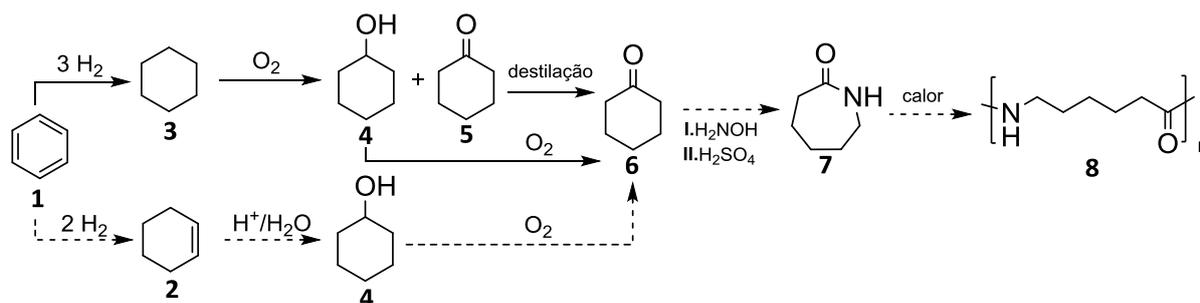


Esquema 1. Funcionalização da superfície de Al_2O_3 com LI contendo grupos silanos.

A imobilização de espécies catalíticas em suportes inorgânicos com LIs é vista como um método promissor. O aumento do interesse em sistemas SILP, mais especificamente utilizados em conjunto com NPs metálicas, deve-se à vasta gama de aplicações bem como à manutenção dos efeitos modificadores que os LIs exercem, e tudo isso em um suporte que é mais atraente do ponto de vista industrial.⁵⁻⁷

2.4 Hidrogenação de benzeno catalisada por NPs de rutênio em LIs

A reação de hidrogenação total de benzeno (**1**) a ciclohexano (**3**) é uma transformação bastante importante do ponto de vista industrial. O ciclohexano obtido é utilizado para a produção de diversas moléculas tais como o ácido adípico e a caprolactama (**7**), monômeros do Nylon-66 e do Nylon-6, respectivamente (Esquema 2).^{24, 36} Além disso, essa reação é usada para obter combustíveis com reduzido teor de aromáticos e na hidrogenação de polímeros aromáticos para desenvolvimento de novos materiais.



Esquema 2. Rotas sintéticas para obtenção do Nylon-6 (8). Em pontilhado, a rota alternativa através da hidrogenação parcial de benzeno (1).

A hidrogenação total de benzeno é tradicionalmente realizada com o uso de catalisadores heterogêneos clássicos (Rh/Al₂O₃ ou Níquel de Raney) sob condições de temperatura e pressão (ca. 10-20 bar H₂ e 100-400 °C). Recentemente, no entanto, NPs metálicas vêm se mostrando como uma alternativa para substituição desses catalisadores, oferecendo como vantagens condições mais amenas de operação e maior controle da reatividade.²⁴

Alguns autores reportaram a síntese, através do método químico, de NPs de rutênio estabilizadas por LIs aplicadas à hidrogenação total de benzeno. Essas NPs foram obtidas através da decomposição, em meio de LI, dos precursores Ru(COD)(COT) (com COD = η⁴-1,5-ciclooctadieno e COT = η⁶-1,3,5-ciclooctatrieno)²⁹ ou RuO₂.³⁷ A reação foi conduzida, em ambos casos, sob condições brandas de temperatura e pressão (75 °C e 4 atm de H₂). Os resultados são apresentados na Tabela 1 (Entradas 1-6).ⁱⁱ As NPs obtidas a partir do precursor inorgânico se mostraram mais ativas do que as primeiras, com um valor de TOF cerca de 10 vezes superior no caso da reação sem solvente (Compare Entradas 1 e 3 da Tabela 1).

Apesar de aumentar o tempo de vida do catalisador protegendo-o contra a sinterização e facilitando a recuperação, a utilização de LI como solvente reduz consideravelmente a atividade do catalisador para os dois sistemas descritos (compare Entrada 1 com 2 e 3 com 4-6, Tabela 1). Esse comportamento é atribuído a limitações de transferência de massa que ocorrem sob condições bifásicasⁱⁱⁱ, uma vez que a quantidade de LI usada é relativamente grande frente à quantidade de substrato e a solubilidade de H₂ nos LIs utilizados é razoavelmente baixa.³⁸

ⁱⁱ A atividade catalítica é avaliada através da frequência de *turnover* (TOF, na sigla em inglês), definida como o número de moléculas convertidas por átomo de rutênio, ou seja, o número de *turnover* (TON, na sigla em inglês), dividido pelo tempo.

ⁱⁱⁱ Na literatura encontra-se o termo “sistema bifásico (líquido-líquido)” para sistemas catalíticos como o descrito acima, o que se refere às duas fases majoritárias (fase orgânica – substrato e fase iônica – LI). No entanto, deve-se considerar que também há uma fase sólida das Ru-NPs “suportadas” no LI, por vezes ditas “solúveis”.

Tabela 1. Hidrogenação de benzeno catalisada por NPs de Ru em LIs.

Entrada	Catalisador	Solvente	T (°C)	P (atm)	TOF (h ⁻¹)	Ref.
1 ^a	Ru-NP	-	75	4	82	29
2 ^a	Ru-NP	BMI•PF ₆	75	4	20	29
3 ^b	Ru-NP	-	75	4	953 (2803)	37
4 ^b	Ru-NP	BMI•BF ₄	75	4	49 (144)	37
5 ^b	Ru-NP	BMI•PF ₆	75	4	15 (44)	37
6 ^b	Ru-NP	BMI•CF ₃ SO ₃	75	4	22 (65)	37
7 ^c	Ru-NP/MMT	-	40	40	400	39
8 ^c	Ru/C ^d	-	40	40	200	39
9 ^c	Ru/Al ₂ O ₃ ^d	-	40	40	102	39

^aBenzeno/Ru=500. ^bBenzeno/Ru=667, TOF calculado em função da quantidade de átomos de Ru, entre parênteses são mostrados os valores corrigidos para a quantidade de átomos expostos de Ru. ^c Benzeno/Ru=1000. ^dCatalisador comercial.

Alternativamente, um sistema SILP de montmorillonita (MMT), um mineral do grupo dos silicatos, modificada com o cátion do LI 1,1,3,3-tetrametilguanidínio trifluoroacetato ([TMG][TFA]) contendo NPs de rutênio suportadas foi obtido através da impregnação do precursor inorgânico RuCl₃ seguida de sua redução a Ru⁽⁰⁾ com uma corrente de H₂ (Entrada 7, Tabela 1). Esse catalisador apresentou desempenho superior a catalisadores comerciais de rutênio suportados em carbono ou alumina sob as mesmas condições de temperatura e pressão (Compare Entrada 7 com 8 e 9, Tabela 1), além de não mostrar perda de atividade durante 4 ciclos. A comparação entre a atividade do catalisador Ru-NP/MMT com os anteriores não é possível em vista das diferentes condições de reação utilizadas (temperatura e pressão).

2.4.1 Hidrogenação parcial de benzeno com catalisadores de rutênio e LIs ^{40iv}

Apesar da importância da reação de hidrogenação total de benzeno, nas últimas décadas vem se intensificando a pesquisa em torno da hidrogenação parcial desse aromático. Isso porque a hidrogenação parcial (ou seletiva) de benzeno é uma reação tão ou mais interessante do que a primeira sob o ponto de vista econômico e da sustentabilidade. A

^{iv} As referências relativas a esta seção são as mesmas que se encontram na referência 40 e serão citadas somente em casos específicos.

obtenção de ciclohexeno (2) a partir do aromático representa uma rota sintética mais atrativa para obtenção de diversos produtos em relação àquela utilizando hidrogenação total de benzeno, tanto em termos de consumo de matéria prima como energia (Compare as duas rotas sintéticas mostradas no Esquema 2). Entretanto, aspectos termodinâmicos e cinéticos fazem com que não se obtenha a cicloolefina sob as condições geralmente empregadas na reação de hidrogenação de benzeno. De acordo com a Figura 7, onde são representados os calores de hidrogenação do benzeno e seus derivados, o ciclohexano é pelo menos 120kJ/mol mais estável do que a olefina.

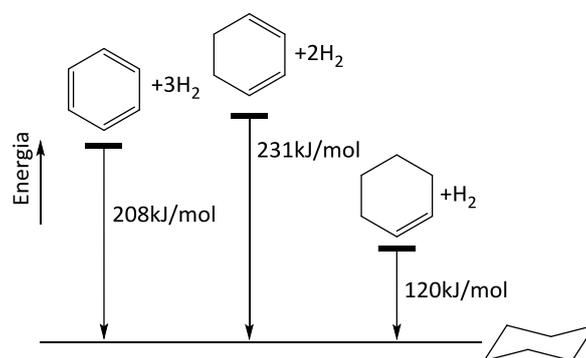


Figura 7. Calores de hidrogenação das espécies envolvidas na hidrogenação de benzeno.

Mesmo assim, diversas estratégias para favorecer a formação do produto parcialmente hidrogenado foram estudadas, dentre as quais algumas obtiveram maturidade industrial. O uso de sistemas multifásicos baseados em catalisadores de rutênio e zinco do tipo “fase orgânica/fase aquosa/catalisador sólido”, aos quais aditivos (sais de metais de transição - $ZnSO_4$, por exemplo- e óxidos) são adicionados permitiu à companhia japonesa Asahi arrancar a primeira planta de produção de ciclohexeno a partir de benzeno em 1990.

Os efeitos aos quais são atribuídos os rendimentos elevados em ciclohexeno são os seguintes:

- I. Fenômenos de transporte de massa podem controlar seletivamente o acesso das espécies reativas à superfície catalítica, modificando o equilíbrio de adsorção do ciclohexeno, evitando dessa forma sua hidrogenação total. Esse é o efeito provocado pelo uso de água como solvente da reação, meio no qual o ciclohexeno é pelo menos 6 vezes menos solúvel que o benzeno, sendo portanto retirado dessa fase e migrando para a fase orgânica de forma mais acentuada que o benzeno.
- II. Bloqueio de parte dos sítios catalíticos que não são exclusivos à hidrogenação do benzeno, efeito que é frequentemente relacionado ao uso de $ZnSO_4$.

III. Aumento da afinidade do benzeno pelo sítio ativo quando comparado ao ciclohexeno, o que pode, em princípio, ser atingido com uma superfície catalítica mais eletrodeficiente, apesar de este não ser um consenso na literatura.

Desde o estabelecimento deste processo industrial, o número de publicações e patentes relacionadas à reação de hidrogenação parcial de benzeno aumentou consideravelmente. Muitos destes trabalhos descrevem a utilização de sistemas catalíticos similares àquele da Asahi. No entanto, vários problemas estão associados ao processo tal como estabelecido por esses pesquisadores: (i) a quantidade de aditivos utilizada é bastante significativa (até 50 vezes a quantidade de rutênio), (ii) a hidrólise de Zn^{2+} acidifica o meio tornando-o corrosivo e (iii) os aditivos inorgânicos podem se acumular em equipamentos como colunas de destilação (*reboilers*) causando perda de sua eficiência, caso sejam carregados ao longo do processo.

A busca por substitutos aos sais inorgânicos levou ao desenvolvimento de sistemas catalíticos baseados em diversos modificadores tais como aditivos orgânicos (álcoois, amins, etc), ligas metálicas (Ru-Zn, Ru-La, etc), solventes orgânicos (álcoois), suportes, entre outros. Uma classe de sistemas catalíticos “verdes” para a reação de hidrogenação parcial do benzeno que vem chamando a atenção nos últimos anos baseia-se no uso de LIs associado aos catalisadores de rutênio. Os principais resultados alcançados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Hidrogenação parcial de benzeno catalisada por NPs de Ru em LIs.

Entrada	Catalisador	Aditivo	Solvente	T (°C)	P (atm)	Conv. C ₆ H ₆ (%)	Sel. C ₆ H ₁₀ (%)	Rend. C ₆ H ₁₀ (%)	Ref.
1 ^a	Ru-NP	-	BMI•PF ₆	75	6	7	21	1,5	29
2 ^b	Ru-NP	-	BMI•BF ₄	120	4	0,3	65	0,2	37
3 ^c	Ru/Al ₂ O ₃	-	H ₂ O	100	20	100	0	0	41
4 ^c	Ru/Al ₂ O ₃	BMI•DCA	H ₂ O	100	20	12	18	2,2	41
5 ^c	Ru/Al ₂ O ₃	B3MPyr ^d •DCA	H ₂ O	100	20	17	30	5,1	41
6 ^c	Ru/La ₂ O ₃	Na•DCA	H ₂ O	100	20	-	-	14	42

^a Benzeno/Ru=1500. ^b Benzeno/Ru=333. ^c Volume_{água}/Volume_{benzeno}=2:1. ^d B3MPyr = 1-butil-3-metilpiridínio.

O primeiro trabalho que indicou o potencial da utilização de LIs para obtenção do produto parcialmente hidrogenado do benzeno foi publicado em 2004 (Entrada 1, Tabela 2). Neste estudo, NPs de Ru de diâmetro médio 2,6 nm obtidas a partir da decomposição de

Ru(COD)(COT) foram utilizadas em condições de catálise bifásicaⁱⁱⁱ com o LI BMI•PF₆, obtendo-se seletividades de até 40% a baixas conversões (ca. 1%). Embora o rendimento de ciclohexeno seja aparentemente baixo, este tipo de sistema não contém nenhum aditivo, empregando somente o LI como solvente da reação. Além disso, as condições de temperatura e pressão são menos drásticas em relação às aquelas usadas usualmente para esta reação.

Os valores de seletividade reportados foram explicados com base na diferença de solubilidade das espécies benzeno e ciclohexeno no LI BMI•PF₆. De acordo com o diagrama ternário obtido pelos pesquisadores para o sistema LI/benzeno/ciclohexeno, a solubilidade da olefina em LI é pelo menos 4 vezes menor do que aquela do benzeno. Por este motivo, o produto parcialmente hidrogenado seria “extraído” pela fase de LI ao curso da reação pelo efeito de acesso seletivo aos sítios ativos favorecido pela transferência de massa. Outros trabalhos relatam resultados semelhantes com NPs de Ru obtidas a partir da redução de precursores inorgânicos em BMI•BF₄ (Entrada 2, Tabela 1).

Uma segunda estratégia para obtenção de ciclohexeno a partir de benzeno com o uso de LIs foi desenvolvida mais recentemente utilizando sistemas SCILL. Demonstrou-se que LIs com ânions hidrofílicos (DCA = dicianamida) em pequenas quantidades (mmol/L) são capazes de aumentar significativamente o rendimento em cicloolefina de sistemas com catalisadores comerciais de Ru suportado sobre alumina, utilizando água como solvente (Compare Entrada 3 com 4 e 5 na Tabela 2).

Os resultados mencionados foram atribuídos a uma combinação de efeitos, dentre os quais a diferença de solubilidade benzeno/ciclohexeno e a interação do ânion DCA do LI com a superfície catalítica. Um indício da interação do ânion com o LI seria a presença do sinal de N 1s no espectro de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (na sigla, em inglês, XPS) do catalisador após a reação. No entanto, contrariamente ao que se constataria em estudos prévios com catalisadores SCILL de paládio reportados pelo mesmo grupo de pesquisa, não se observou, por XPS, mudanças significativas no estado de oxidação do metal após a catálise.⁴¹

O efeito resultante da interação do ânion do LI com a superfície catalítica consistiria em um rearranjo geométrico dos átomos de Ru disponíveis para a hidrogenação ou mesmo na sua “diluição”. O ânion DCA bloquearia os sítios ativos do rutênio mais expostos, que seriam também aqueles onde o ciclohexeno seria hidrogenado preferencialmente. Este comportamento está de acordo com a diminuição progressiva da atividade catalítica que foi observada por esses pesquisadores com o aumento da concentração de LI.

Além disso, o bloqueio de parte dos sítios ativos pelo DCA induziria também a diminuição da quantidade de hidrogênio adsorvido no catalisador, tornando-o mais hidrofílico. Como a reação é realizada em água, a maior hidroflicidade do catalisador permitiria que uma camada de água estagnante se estabelecesse em suas proximidades, garantindo dessa forma o efeito de acesso seletivo das espécies reativas à superfície catalítica que parece ser tão fundamental para a obtenção de altos rendimentos de ciclohexeno.

De forma análoga, foram reportados rendimentos da ordem de 14% em ciclohexeno (Entrada 6, Tabela 2) com o uso de NaDCA associado a catalisadores de Ru suportados em La_2O_3 , sugerindo que o ânion de fato desempenha papel fundamental durante as reações estudadas.

3. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é investigar a influência do suporte na atividade catalítica de NPs de rutênio preparadas por *Sputtering* sobre alumina modificada por LI (sistemas SILP).

Para tanto, a seguinte estratégia foi empregada:

- i. Síntese e caracterização de suportes híbridos inorgânico-orgânico de óxido de alumínio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) funcionalizado com LIs derivados do cátion 1-alkil-3-(trimetóxisililpropil)-imidazólio com os grupos alquílicos metil e *n*-butil e os ânions Cl^- , NTf_2^- , PF_6^- e BF_4^- .
- ii. Preparação de catalisadores nanométricos (NPs) de rutênio suportados sobre os suportes sintetizados previamente utilizando a técnica física de *Magnetron Sputtering*.
- iii. Caracterização dos catalisadores através de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e estudo de suas propriedades eletrônicas por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS).
- iv. Estudo das propriedades catalíticas desses sistemas na reação de hidrogenação de benzeno.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Considerações Gerais

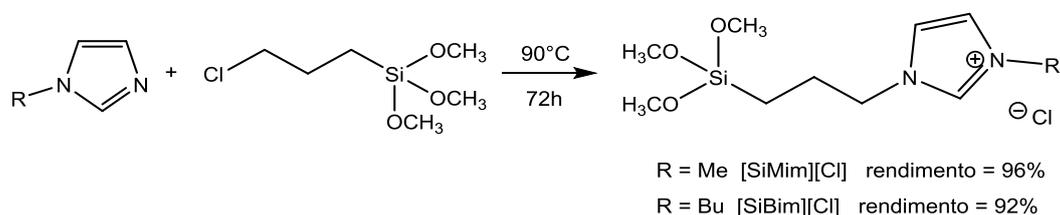
As sínteses dos LIs cloreto de 1-metil-3-(trimetóxisililpropil)-imidazólio ([SiMim][Cl]) e 1-*n*-butil-3-(trimetóxisililpropil)-imidazólio ([SiBim][Cl]), a funcionalização da alumina e as trocas dos ânions foram realizadas seguindo procedimentos descritos na literatura.⁴³ Da mesma forma, a sínteses dos LIs BMI•NTf₂, BMI•PF₆ e BMI•BF₄ foi realizada segundo procedimentos já estabelecidos.²⁰ Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia. A alumina (γ -Al₂O₃) HDT 07/020 Pural SB (designada no texto por **A0**) foi fornecida pela Petrobras. O solvente CH₃CN seco foi obtido por meio da destilação com P₂O₅.⁴⁴

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) RMN-¹H e RMN-¹³C em solução foram obtidos em um espectrômetro Varian modelo Inova com resolução de 300 MHz. Os espectros de RMN-²⁹Si e RMN-¹³C no estado sólido foram realizados na Universidade Nova de Lisboa, Portugal, com o uso de um espectrômetro Bruker 400 e da técnica de *Magic Angle Spinning* (MAS). A análise elementar de CHN (Carbono-Hidrogênio-Nitrogênio) foi conduzida em um aparelho Perkin Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer. As medidas de área superficial específica pelo método BET (Brunauer, Emmett, Teller) e de diâmetro e volume de poro pelo método BJH (Barrett, Joyner, Halenda) foram realizadas utilizando um aparelho Micrometrics Tristar II e N₂ como gás sonda. A análise por Espectroscopia de Infravermelho (IV) foi realizada em um espectrômetro ABB FTLA 2000 com resolução de 4 cm⁻¹ utilizando pastilhas em KBr dos produtos e 128 scans. Os catalisadores foram preparados por *Magnetron Sputtering* de um alvo metálico de Ru (99,99 % de pureza) em um equipamento desenvolvido pelo laboratório L3FNano do Instituto de Física da UFRGS. As quantificações de metal nos catalisadores foram efetuadas pela técnica de Fluorescência de Raios-X (XRF, na sigla em inglês) usando um espectrômetro sequencial de fluorescência de raios-X Shimadzu XRF-1800. As amostras foram preparadas em KBr e a calibração foi realizada utilizando bromo como padrão interno. As amostras para Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram preparadas pela evaporação de uma dispersão coloidal das amostras de catalisador em iso-propanol sobre uma grade de cobre coberto por um filme carbono (*holey carbon*). As micrografias foram obtidas com um microscópio JEOL – JEM 1200ExII operando a uma tensão de 200 kV em modo campo escuro. As análises de

Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS, na sigla em inglês) foram realizadas na Universidade de Nottingham, Inglaterra, utilizando um espectrômetro Kratos Axis Ultra com uma fonte de raios-X monocromada de Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV), óptica híbrida (magnética/eletrostática), um analisador hemisférico multicanal, um detector DLD (*Delay Line Detector*) com ângulo de incidência de 30° e ângulo de *takeoff* de 90°. A potência da fonte usada foi mantida em 100 W. Todos os espectros foram adquiridos usando uma abertura de 300 x 700 μm^2 com uma energia de passagem de 80 eV para espectros exploratórios e 20 eV para espectros de alta resolução. Durante os experimentos, compensação de carga foi utilizada.⁴⁵ Todos os dados foram gravados usando o software Kratos Vision II, os arquivos sendo transformados para o formato Vamas e processados usando o software CasaXPS (versão 2.3.16).

Os valores de conversão do substrato benzeno (Aldrich[®]) e seletividade para o ciclohexeno foram determinadas por Cromatografia Gasosa (CG) em um aparelho Agilent Technologies GC System 6820 com detector de chama (FID, na sigla em inglês) e coluna capilar contendo (50 %-fenil)-metilpolisiloxano (DB-17). Os tempos de retenção dos produtos da reação foram comparados com aqueles de padrões puros para a identificação das espécies e os fatores de resposta foram considerados iguais. A seletividade para ciclohexeno foi calculada pela fórmula: Seletiv. C₆H₁₀ (%) = $A_{\text{C}_6\text{H}_{10}} / (A_{\text{C}_6\text{H}_{10}} + A_{\text{C}_6\text{H}_{12}})$, onde A C₆H₁₀ e A C₆H₁₂ correspondem às áreas dos picos relativos ao ciclohexeno e ao ciclohexano, respectivamente.

4.2 Síntese dos cloretos de 1-alkil-3-(trimetóxisililpropil)-imidazólio

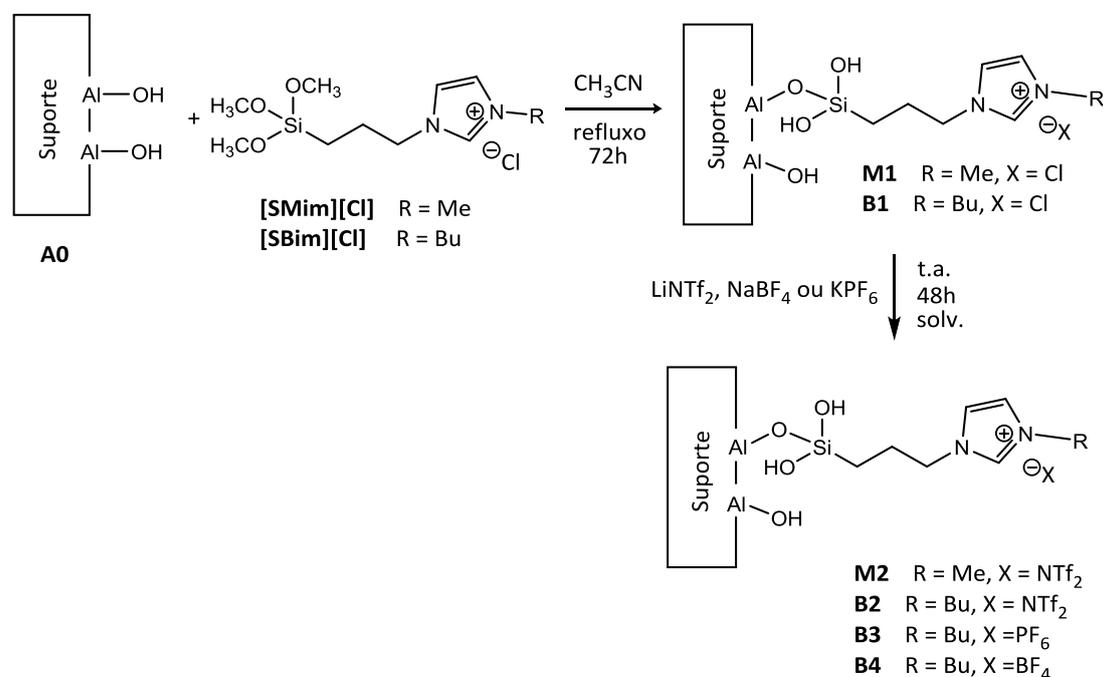


Esquema 3. Esquema reacional para a síntese de [SiMim][Cl] e [SiBim][Cl].

Uma mistura composta de (3-cloropropil)-trimetóxisilano (9,94 g, 50 mmol) e 1-metilimidazol (4,10 g, 50 mmol) ou 1-*n*-butilimidazol (6,20g, 50 mmol) foi aquecida a 90 °C por 72 h sob agitação magnética. Os compostos resultantes foram lavados com acetato de etila

(5 × 10 mL) e secos sob vácuo por 5 h a 60 °C, fornecendo os LIs [SiMim][Cl] e [SiBim][Cl]. Os produtos foram identificados por RMN.

4.3 Procedimento geral para a funcionalização da alumina A0



Esquema 4. Esquema reacional para a troca de ânions dos LIs suportados. ^at.a. = temperatura ambiente e solv. = solvente.

Para cada síntese, foram secos 5,0 g da alumina **A0** em tubo Schlenk sob pressão reduzida à temperatura de 100 °C por 5 h. Transcorrido esse tempo, adicionou-se a essa alumina 3,5 mmol do LI [SiMim][Cl] ou [SiBim][Cl] dissolvidos em acetonitrila seca (25 mL). O procedimento foi realizado de modo que a massa do líquido iônico adicionado para a funcionalização fosse aproximadamente 20 % a massa da alumina **A0**. O sistema foi mantido sob refluxo, atmosfera inerte e agitação constante durante 72 h. As aluminas funcionalizadas foram lavadas e centrifugadas com acetonitrila (5 × 5 mL) e com éter etílico (5 × 5 mL). Deixou-se o produto secando sob pressão reduzida à temperatura de 60 °C por 3 h, fornecendo as aluminas **M1** e **B1**.

4.4 Troca do ânion Cl⁻

4.4.1 Troca do ânion Cl^- para NTf_2^- nas aluminas **M1** e **B1**

A 5,0 g da alumina funcionalizada **M1** ou **B1** foram adicionados 25 mL de água deionizada, deixando essa mistura sob agitação constante durante 15 minutos. A seguir, para cada caso, foram adicionados LiNTf_2 em excesso ($5 \times$ em mol) em relação à quantidade de LI presente na alumina. Os sistemas foram deixados sob agitação constante durante 48 horas à temperatura ambiente. Cada produto foi lavado e centrifugado com água deionizada (5×5 mL), com metanol (1×5 mL) e com diclorometano (1×5 mL) correspondendo às aluminas **M2** e **B2**, relativas às trocas do ânion Cl^- pelo ânion NTf_2^- , nas aluminas originais **M1** e **B1** respectivamente.

4.4.2 Troca do ânion Cl^- para PF_6^- na alumina **B1**

A 5,0 g da alumina funcionalizada **B1** foram adicionados 25 mL de água deionizada, deixando essa mistura sob agitação constante durante 15 minutos. A seguir, foi adicionado KPF_6 em excesso ($5 \times$ em mol) em relação à quantidade de LI presente na alumina. O sistema foi deixado sob agitação constante durante 48 horas à temperatura ambiente. O produto foi lavado e centrifugado com água deionizada (5×5 mL), com metanol (1×5 mL) e com diclorometano (1×5 mL) correspondendo à alumina **B3**, relativas às trocas do ânion Cl^- pelo PF_6^- .

4.4.3 Troca do ânion Cl^- para BF_4^- na alumina **B1**

A 5,0 g da alumina funcionalizada **B1** foram adicionados 25 mL de acetato de etila, deixando essa mistura sob agitação constante durante 15 minutos. A seguir foi adicionado NaBF_4 em excesso ($5 \times$ em mol) em relação à quantidade de LI presente na alumina. O sistema foi deixados sob agitação constante durante 48 horas à temperatura ambiente. O produto foi lavado e centrifugado com acetato de etila (5×5 mL), com metanol (1×5 mL) e com diclorometano (1×5 mL) correspondendo à alumina **B4**. Optou-se pela utilização de acetato de etila (ao invés de água) como solvente para essa reação após se observar, por CHN, que grande parte do LI era lixiviado no caso da troca de ânion realizada em água (quebra das ligações covalentes entre suporte e LI suportado).^v

^vLuza, L., “*Nanocatalisadores de paládio em líquidos iônicos suportados : síntese e aplicação em reações de hidrogenação seletiva do 1,3-ciclohexadieno*” (Dissertação de Mestrado), UFRGS, 2012.

4.5 Deposição de rutênio por *Magnetron Sputtering* nas aluminas A0, B1, M2, B2, B3 e B4

Para a deposição, aproximadamente 1,0 g do suporte (para este trabalho, foram selecionados os suportes **A0, B1, M2, B2, B3 e B4**) foi colocado no interior de um porta amostras (cilíndrico com base circular de 8 cm de diâmetro), disposto sobre uma base localizada a 10 cm do cátodo, distância que varia com a vibração do porta amostras para homogeneização da alumina. Para todos os experimentos, após ser previamente evacuada a aproximadamente 4 μ bar, a câmara foi preenchida com gás argônio até que a pressão fosse estabilizada em 4 mbar. Foram utilizadas tensões de descarga de 450 V e correntes de 300 mA durante intervalos de tempo de 10 min.

4.6 Testes catalíticos

Todos os testes catalíticos foram efetuados em um reator Fischer-Porter com adaptação para um sistema de coleta de amostras. Em um experimento típico, ao reator contendo 50 mg do catalisador foram adicionadas 2,64 g (34 mmol) de benzeno. O reator foi pressurizado com 4 bar de H₂, mantido a pressão constante e aquecido a 75 °C. A intervalos regulares alíquotas líquidas de aproximadamente 0,1 mL foram retiradas e analisadas via cromatografia gasosa (CG).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese dos Suportes

5.1.1 RMN-²⁹Si e RMN-¹³C no estado sólido

Uma molécula de LI pode se comportar de três maneiras quando ancorada covalentemente na superfície da alumina, conforme indicado na Figura 8. A molécula, representada como T, pode estar ligada somente ao suporte, representado como Q, dando origem a espécies definidas aqui por T¹-Q. Ela pode ainda se condensar a partir de seus grupos silanóis hidrolisados com uma ou duas outras moléculas de LI também ligadas ao suporte formando as espécies T²-Q e T³-Q, respectivamente.

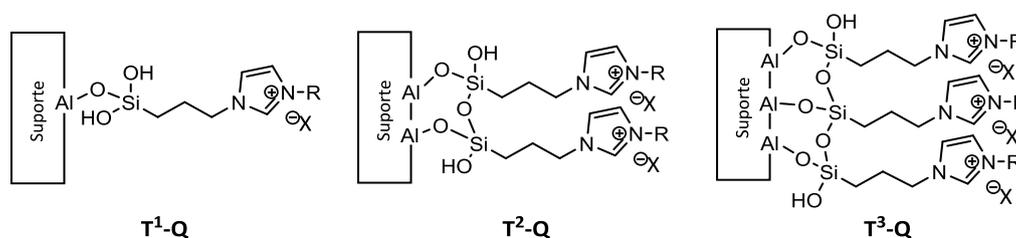


Figura 8. Modos de ligação possíveis entre as moléculas de LI e o suporte.

Da mesma forma como são formadas as espécies T²-Q e T³-Q, é possível que haja auto-condensação do LI formando oligômeros (espécies T¹-T, T²-T e T³-T mostradas na Figura 9) que não estão necessariamente ligados ao suporte por ligações covalente. Por esse motivo, os oligômeros podem tanto ser removidos durante a etapa de lavagem posterior à síntese se forem solúveis no solvente utilizado, quanto permanecer adsorvidos (sem formação de ligação covalente) na superfície da alumina.

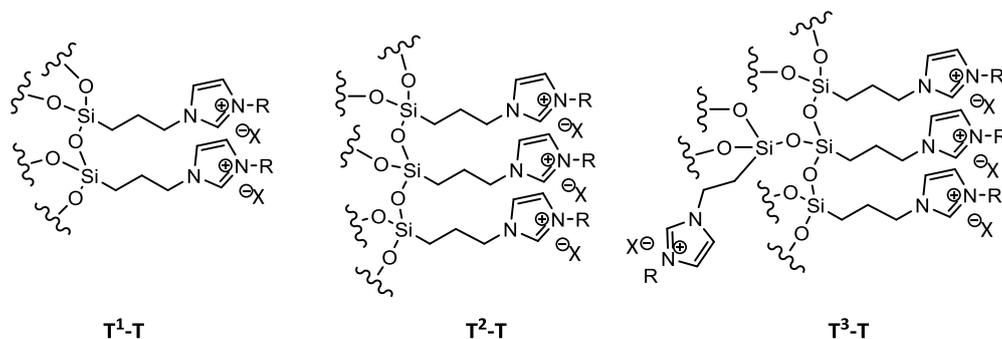


Figura 9. Modos de ligação possíveis das moléculas de LI entre si, dando origem a oligômeros.

Os espectros de RMN-²⁹Si em estado sólido dos suportes sintetizados, apresentados na Figura 10, mostram para cada suporte a presença de átomos de Si com diferentes ambientes químicos (sobreposição de sinais) que correspondem a distintas espécies, identificadas separadamente através da decomposição de sinais. As componentes individuais são mostradas na Figura 10 e seus deslocamentos químicos são apresentados na Tabela 3. A partir desses dados, conclui-se que todas as amostras apresentam componentes relativas a espécies T¹-Q e T²-Q, com deslocamentos químicos semelhantes àqueles observados para espécies similares em sílica reportadas na literatura.⁴⁶ Mesmo assim, pequenas variações são observadas conforme o ânion do LI utilizado.

Entretanto, no caso das amostras para as quais se realizou troca de ânion, uma componente relativa a espécies T3 (T³-Q ou T³-T) também é observada, indicando mudanças na estrutura do LI imobilizado no suporte durante a etapa de troca do ânion do LI (Entradas 2-5, Tabela 3). Os valores de deslocamento químico não podem ser usados para determinar a qual das duas espécies T3 corresponde a componente observada no espectro, já que seus valores não diferem significativamente. Contudo, a diminuição na quantidade de IL incorporada aos suportes após troca do ânion observada por análise de CHN (Tabela 5) sugere que estão presentes espécies T³-T solúveis, parcialmente lixiviadas durante a etapa de lavagem dos suportes. Esse comportamento é mais evidente para os suportes **B3** e **B4** que contêm ânions fluorados capazes de hidrolisar formando fluoretos que podem auxiliar na quebra das ligações Al-O-Si (Compare Entradas 1-3 com 4 e 5, Tabela 3) e no estabelecimento de oligômeros de LI apenas adsorvidos à alumina nessas espécies. Portanto, os dados mostrados sugerem que o LI encontra-se mais bem distribuído na amostra **B1**, enquanto que em **B3** e **B4**, é significativa a oligomerização e conseqüente menor dispersão do LI ao longo do suporte.

Quanto aos suportes **M2** e **B2**, que contêm o mesmo ânion (NTf₂⁻), observa-se uma melhor distribuição de LI ao longo do suporte no caso de **B2**, uma vez que menor quantidade de espécies T2 é formada (Compare Entradas 2 e 3, Tabela 3). O maior impedimento estereo provocado pelo volume superior do grupo *n*-butil quando comparado ao metil pode ser uma das causas desse comportamento.

Tabela 3. Deslocamentos químicos de RMN-²⁹Si dos suportes sintetizados.

Entrada	Amostra	T ¹ -Q (ppm)	% T ¹ -Q ^a	T ² -Q (ppm)	% T ² -Q ^a	T ³ -T/Q (ppm)	% T ³ -T/Q ^a
1	B1	-48,7	60	-56,8	40	-	-
2	M2	-45,5	30	-55,3	60	-64,3	10
3	B2	-46,4	50	-54,2	40	-65,1	10
4	B3	-49,3	30	-58,2	40	-66,8	30
5	B4	-45,5	10	-55,9	40	-65,5	50

^aEstimado através da integral (área) dos sinais após decomposição.

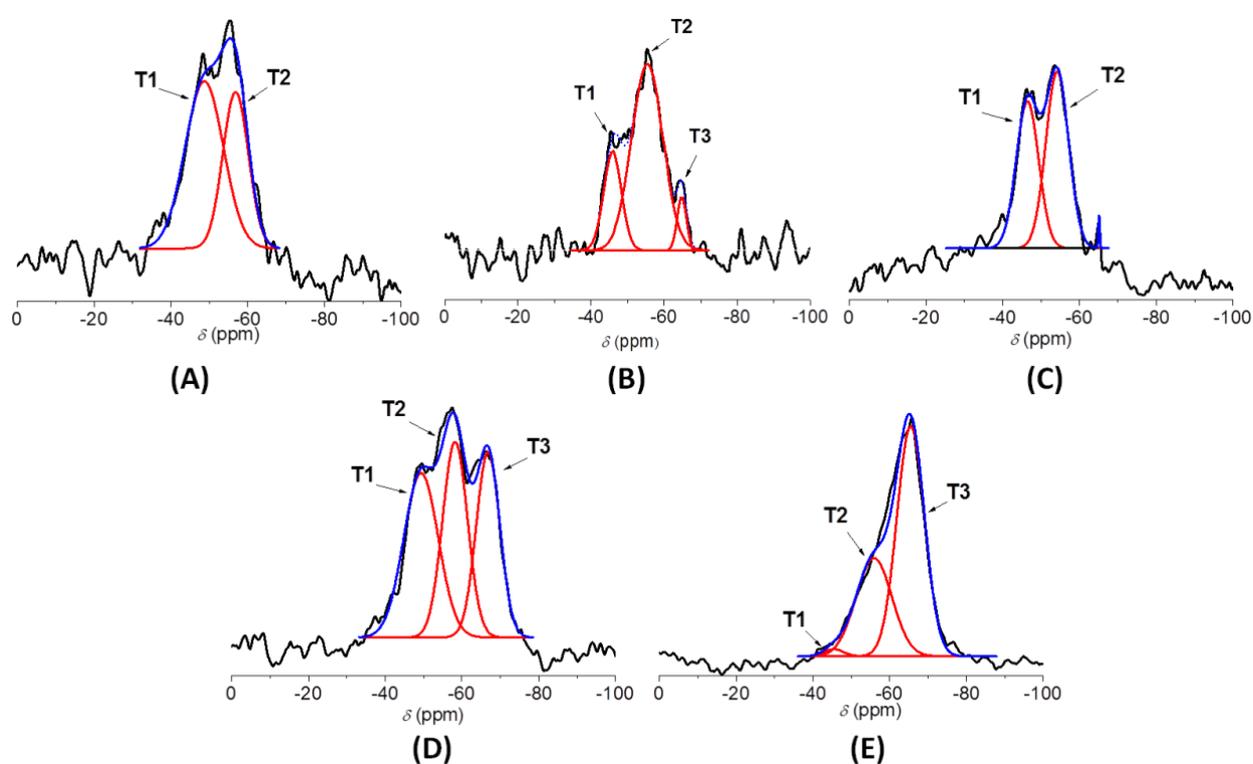


Figura 10. Espectros de RMN-²⁹Si em estado sólido das amostras **B1** (A), **M2** (B), **B2** (C), **B3** (D) e **B4** (E).

A Figura 11 mostra os espectros de RMN-¹³C em estado sólido dos suportes sintetizados bem como a atribuição dos sinais à estrutura do LI. Os valores correspondentes aos deslocamentos químicos encontram-se especificados na Tabela 4. Observam-se dois sinais relativos aos carbonos do imidazólio (136 e 123 ppm) para todas as amostras, enquanto que para valores menores de deslocamento químico, entre 10 e 53 ppm, apresentam-se os sinais relativos aos carbonos alifáticos da cadeia propílica que liga o anel imidazólio ao átomo

de Si (carbonos (e), (f) e (g)) bem como dos grupamentos metila, no suporte **M2**, (carbono (a)) e butila nos suportes **B1-B4** (carbonos (a), (h), (i) e (j)).

Tabela 4. Deslocamentos químicos de RMN-¹³C dos suportes sintetizados.

Entrada	Amostra	(b)	(c) e (d)	(α)	(e)	(a) e (e)	(a)	(h)	(f)	(i)	(g) e (j)	(g)
1	B1	136,3	122,7	-		49,7		32,3	25,2	19,0	11,3	
2	M2	136,4	122,8	-	52,3		35,5		24,8			10,9
3	B2	135,9	122,8	-		49,8		31,8	25,1	18,9	10,8	
4	B3	136,2	122,5	-		49,9		32,3	24,8	18,9	10,8	
5	B4	136,2	122,5	-		49,8		31,8	23,8	18,8	11,1	

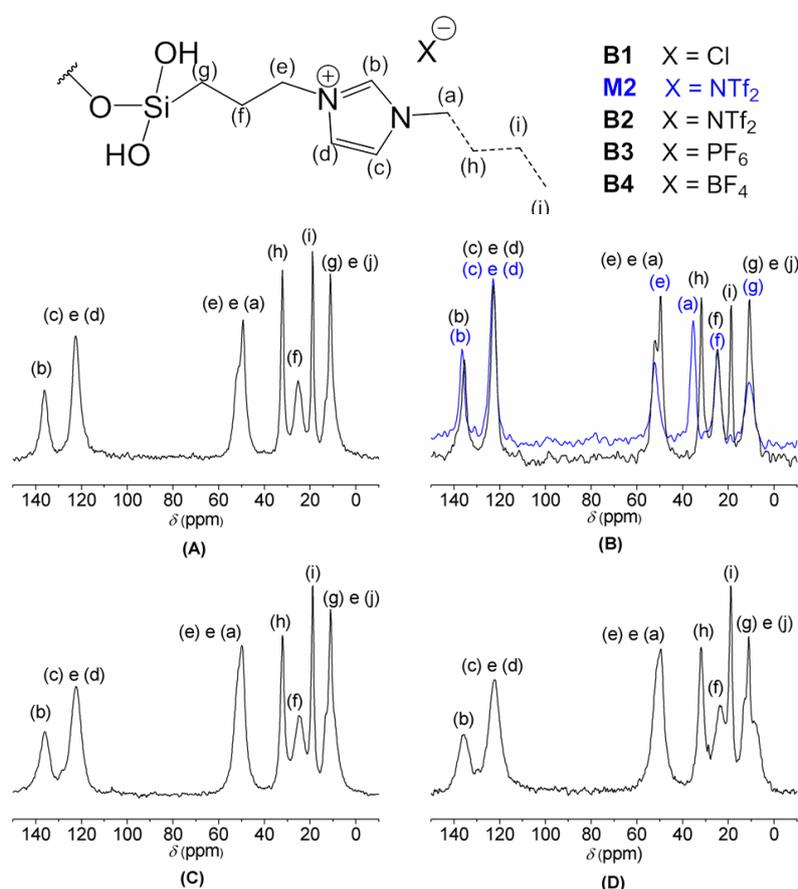


Figura 11. Espectros de RMN-¹³C em estado sólido das amostras **B1** (A), **M2** (em azul) e **B2** (em preto) (B), **B3** (C) e **B4** (D).

Não são observados sinais relativos ao carbono dos grupos -OCH₃ (carbono (α) mostrado na Tabela 4) ligados ao átomo de silício, o que é indicativo de que todos os grupos metóxi reagiram durante o processo de funcionalização. Esses grupos não se encontram

tampouco ligados covalentemente à alumina pois não há a presença de nenhum sinal próximo a 65 ppm, deslocamento que corresponderia a essa espécie. Em suma, os espectros de RMN- ^{13}C confirmam a presença do cátion do LI inalterado no sistema SILP.

5.1.2 Análise Elementar e Adsorção de Nitrogênio

A inspeção dos valores percentuais dos elementos C, H e N (Tabela 5) nos suportes sintetizados indica que há perda de LI durante a troca do ânion (Compare Entradas 2 com 3-6, Tabela 5). Além disso, observa-se que o suporte contendo o ânion NTf_2^- e o grupamento metil (**M2**) apresenta maior quantidade de LI em relação ao suporte análogo com o grupo *n*-butil (**B2**) como cadeia lateral, o que pode contribuir para que a dispersão do LI seja maior neste último, conforme observado por RMN- ^{29}Si (seção 5.1.1). É interessante observar que o suporte original (**A0**) já contém matéria orgânica em sua composição, provavelmente oriunda do processo de síntese da alumina (Entrada 1, Tabela 5). Além disso, a água contida em **A0** e os grupos hidroxila em sua superfície também podem contribuir para o percentual de H na amostra.

Tabela 5. Percentuais mássicos de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio nos suportes sintetizados obtidos por análise CHN.

Entrada	Amostra	% C	% H	% N	mmol LI/g Al_2O_3 (em % N) ^a
1	A0	0,41	1,37	0,06	—
2	B1	5,14	1,16	1,08	0,38
3	M2	4,34	1,05	1,45	0,35
4	B2	4,08	1,03	1,13	0,27
5	B3	4,78	0,74	0,97	0,35
6	B4	4,06	0,98	0,86	0,31

^a Cálculo baseado na estrutura mostrada no Esquema 4 (sem a presença de grupos $-\text{OCH}_3$).

No que diz respeito às análises por adsorção de N_2 , todas as amostras analisadas apresentam isotermas de adsorção-dessorção do tipo IV (não mostradas no texto), características de materiais mesoporosos (diâmetro médio de poros entre 2 e 50 nm).⁴⁷ Isso indica que a estrutura porosa alumina original foi mantida após a funcionalização com LIs. Entretanto, os valores de superfície específica, diâmetro e volume de poros dos suportes

sintetizados, mostrados na Tabela 6, são reduzidos em comparação à alumina original, o que sugere que o LI ocupa parte da estrutura interna do suporte (Compare Entradas 1 com 2-6, Tabela 6).

Tabela 6. Área específica, volume e diâmetro de poro dos suportes sintetizados.

Entrada	Suporte	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ (m^2g^{-1})	Volume de Poro ^b (cm^3g^{-1})	Diâmetro de poro ^b (nm)
1	A0	195	0,47	8,0
2	M2	127	0,28	6,6
3	B1	143	0,34	7,0
4	B2	147	0,33	6,9
5	B3	139	0,33	7,5
6	B4	107	0,23	6,7

^aÁrea superficial específica determinada pelo método BET. ^bDeterminado utilizando o método BJH.

5.1.3 Infravermelho

Amostras dos suportes sintetizados bem como da alumina original (**A0**) foram analisadas por infravermelho (Figuras 12 e 13). Observam-se, para todas amostras, duas bandas intensas em torno de 3450 cm^{-1} e 1635 cm^{-1} atribuídas, respectivamente, ao estiramento axial (ν) da ligação O-H e a sua deformação angular modo tesoura (δ). A origem dos grupamentos OH nas aluminas é a água adsorvida ao suporte bem como as hidroxilas contidas na superfície dos suportes (grupos aluminóis).

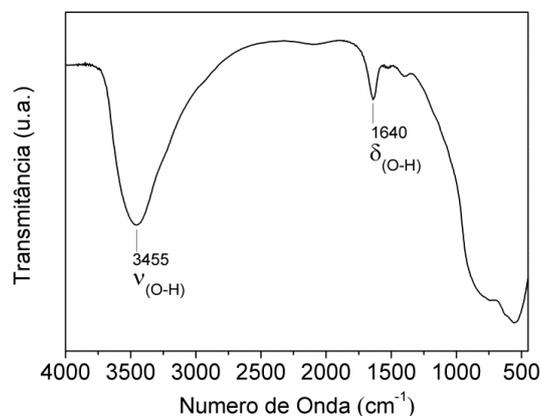


Figura 12. Espectro de IV da alumina original **A0**.

Além dessas bandas, sinais relativos aos LIs também podem ser observados nas amostras de suportes preparadas, como por exemplo o estiramento axial C-H aromático e alifático, estiramento axial C-N e C=C, identificados pelos respectivos números de onda na Figura 13. Para as amostras que foram submetidas à troca do ânion, bandas correspondentes às estruturas dos ânions NTf_2^- ($\nu_{\text{s(S=O)}}$, $\nu_{\text{as(S=O)}}$, $\nu_{\text{s(C-F)}}$, $\nu_{\text{(SNS)}}$), PF_6^- ($\nu_{\text{as(P-F)}}$, $\nu_{\text{s(P-F)}}$) e BF_4^- ($\nu_{\text{as(B-F)}}$, $\nu_{\text{s(B-F)}}$) também são observadas (Figura 13, B-D), indicando que os novos ânions estão de fato presentes, já que os valores de número de onda coincidem com aqueles descritos na literatura.^{8, 48} Entretanto, sinais adicionais são verificados no caso do suporte **B4** (por exemplo, banda a 1445 cm^{-1} mostrada na Figura 13, D) indicando que além do ânion BF_4^- , outras espécies podem coexistir.

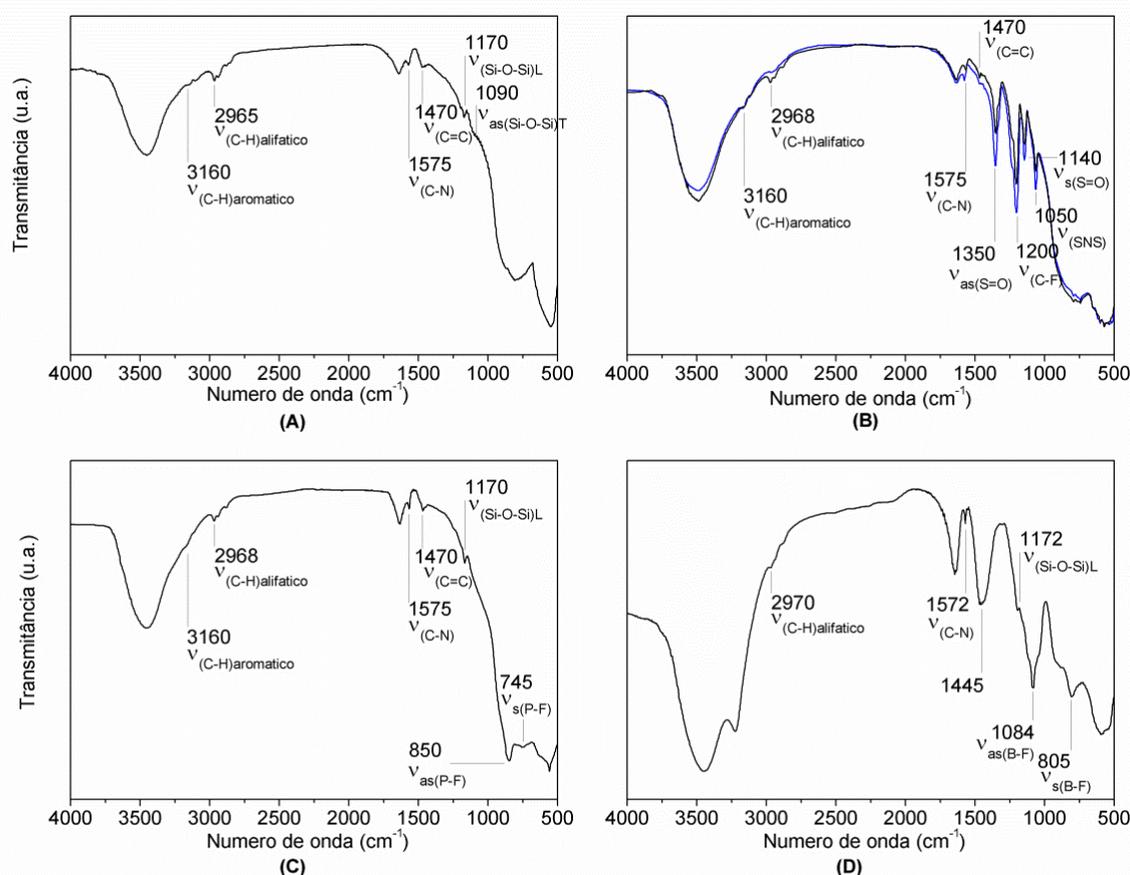


Figura 13. Espectros de IV dos suportes sintetizados **B1** (A), **M2** (em azul) e **B2** (em preto) (B), **B3** (C) e **B4** (D).

Para as aluminas **B1**, **B3** e **B4**, ainda é possível ver um sinal em 1170 cm^{-1} relativo ao componente longitudinal das ligações Si-O-Si provenientes das espécies $\text{T}^2\text{-Q}$ (Figura 13, A, C e D). Também pode-se observar, no caso de **B1** (Figura 13, A), um leve ombro na curva em

aproximadamente 1090 cm^{-1} , o qual ocorre devido ao componente assimétrico dos estiramentos das ligações Si-O-Si no modo transversal.^{49, 50} Apesar de as amostras **M2**, **B2**, **B3** e **B4** apresentarem espécies T³-T em sua estrutura, como observado por RMN-²⁹Si (seção 5.1.1), não foi possível detectar estiramentos Si-O-Si, já que o próprio suporte e alguns dos ânions apresentam sinais bastante intensos, encobrendo parcialmente a região do espectro correspondente a esse sinal.

5.2 Deposição de rutênio por *Magnetron Sputtering*

A deposição *Sputtering* do rutênio sobre os suportes sólidos foi realizada em um equipamento desenvolvido no laboratório LF3Nano, do Instituto de Física da UFRGS. Com base em experimentos anteriores realizados com o mesmo *set-up* do equipamento^{15,vi} e nas taxas de deposição relativas entre metais pelo método de *Magnetron Sputtering* reportadas na literatura,³⁰ foram escolhidos os parâmetros de deposição de rutênio utilizados neste trabalho.

Tabela 7. Percentuais mássicos de metal nos catalisadores sintetizados e diâmetro médio das NPs.

Entrada	Amostra	% mássica de Ru ^a (m/M)	Diâmetro médio de NP ^b (nm)	% Ru na superfície ^c
1	Ru/ A0	0,8 ± 0,1	4,8 ± 1,3	26
2	Ru/ B1	1,1 ± 0,1	6,6 ± 1,5	19
3	Ru/ M2	1,0 ± 0,1	6,6 ± 1,4	19
4	Ru/ B2	1,3 ± 0,1	6,4 ± 1,4	20
5	Ru/ B3	1,5 ± 0,2	7,7 ± 1,8	17
6	Ru/ B4	1,0 ± 0,1	6,6 ± 1,4	19

^a Determinado pela técnica de XRF. ^b Média determinada assumindo distribuição normal (gaussiana) e realizando-se 300 medições nas micrografias de MET mostradas na Figura 14.

^c Porcentagem de átomos na superfície da NP considerando o modelo de Van Hardeveld para cristais metálicos.⁵¹

A quantidade de metal obtida para cada suporte é mostrada na Tabela 7. Observa-se que quantidades entre 0,8 e 1,5% de rutênio (em massa) estão presentes nos catalisadores.

^{vi} Foppa, L., “Catalisadores de rutênio suportados aplicados na hidrogenação parcial do benzeno: influência do método de síntese” (Trabalho de Conclusão de Curso), UFRGS, 2013.

Amostras dos catalisadores sintetizados foram submetidas à análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET), o que permitiu a determinação do diâmetro médio das NPs metálicas. As micrografias e os histogramas com distribuição de tamanho das NPs são mostrados na Figura 14. Devido ao tamanho das partículas de suporte (espessura grande) e à irregularidade de sua superfície, foi necessário o uso do modo de operação em campo escuro para observação das NPs. Portanto, as regiões claras das micrografias correspondem às partes da amostra que contêm planos de átomos com determinada orientação, i. e. representam as NPs de rutênio.

Os valores de diâmetro médio obtidos (5-8 nm) são superiores àqueles reportados na literatura para Ru-NPs sintetizadas pelo método químico em LIs, na faixa de 2-4 nm,^{29, 37, 52} indicando que os fatores determinantes para o tamanho da NP são outros nesses sistemas. De fato, a comparação dos diâmetros médios das NPs com a quantidade de metal presente nos catalisadores revela que aquele com maior teor de metal (Ru/**B3**) apresenta também maior diâmetro de NP (Entrada 5, Tabela 7) e o catalisador com menor teor metálico (Ru/**A0**) possui as menores NPs (Entrada 1, Tabela 7), enquanto que o resto dos catalisadores apresenta quantidades de metal e diâmetros de NP semelhantes. Esse comportamento sugere que o tamanho da NP metálica obtida no suporte sólido sob condições semelhantes de *Sputtering* é principalmente governado pela quantidade de metal depositado e que não há influência significativa do ânion ou do tamanho da cadeia lateral do cátion imidazólio utilizado na funcionalização do suporte. Isso contrasta inclusive com o que se observa em experimentos de *Sputtering* sobre LI puros, para os quais a natureza do ânion influencia significativamente o tamanho da NP obtida por este tipo de deposição.¹²

Não foi possível obter uma estimativa do tamanho de cristalito pela técnica de Difração de Raios-X (DRX) para comparação com os dados aqui expostos, já que a quantidade de metal presente nos catalisadores sintetizados é inferior ao mínimo necessário para detecção (3% em massa de metal).

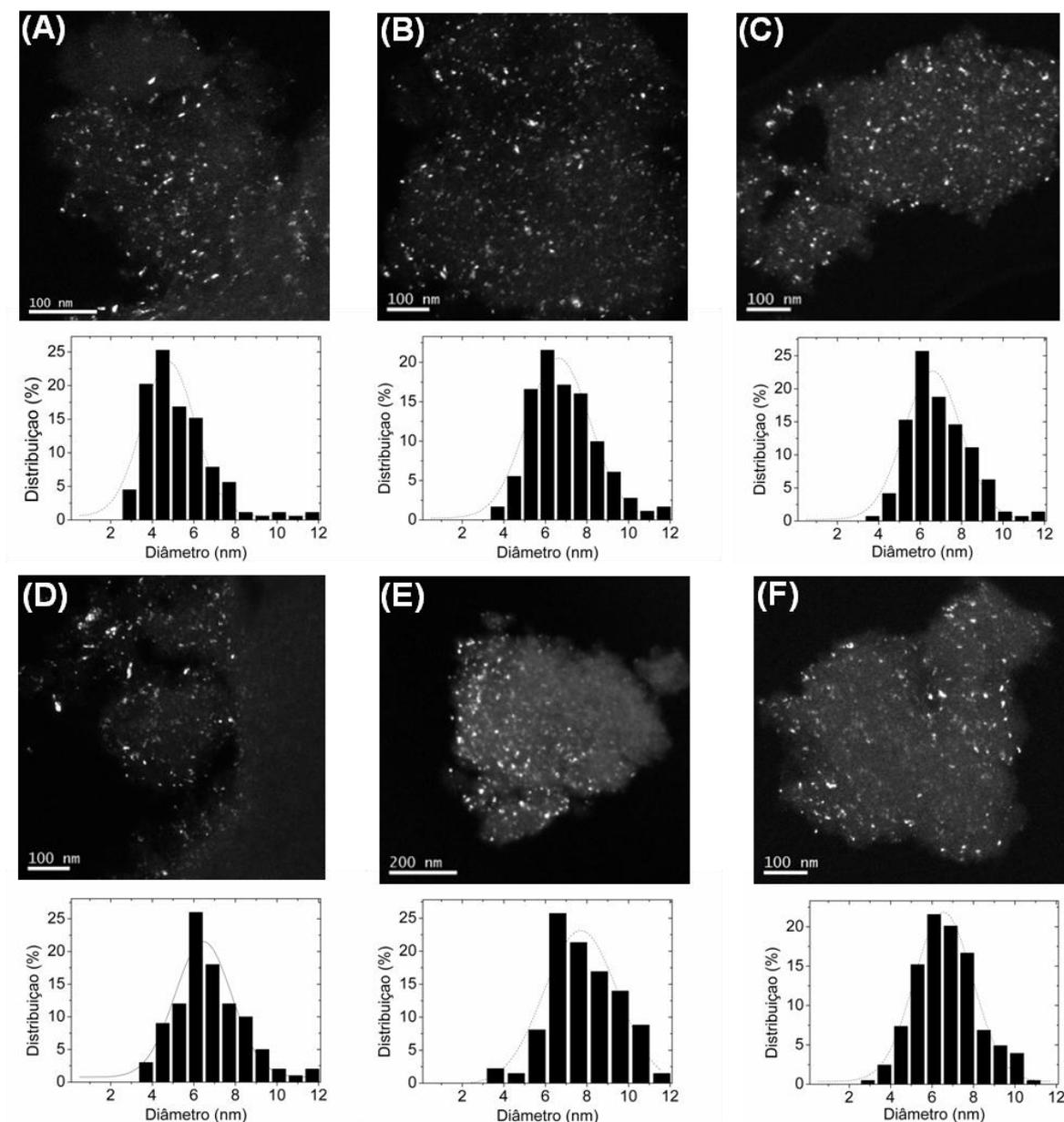


Figura 14. Micrografias obtidas por MET em campo escuro dos catalisadores Ru/A0 (A) Ru/B1 (B), Ru/M2 (C), Ru/B2 (D), Ru/B3 (E) e Ru/B4 (F) e respectivos histogramas com a distribuição de tamanho das NPs.

5.2.1 Espectroscopia de Emissão de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

A Espectroscopia de Emissão de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) aplicada a LIs é uma área de pesquisa bastante recente que se fez possível na última década devido à pressão de vapor negligenciável desses compostos, já que a técnica utiliza condições de vácuo bastante rigorosas.⁵³ Esse tão novo campo já vem demonstrando sua capacidade em fornecer informações importantes relacionadas a sistemas contendo LIs, incluindo SILPs.^{43, 54} Contudo, não foram encontrados na literatura relatos de sistemas contendo NPs metálicas em

SILPs caracterizados por XPS. A seção que segue apresenta alguns dos resultados obtidos para os sistemas catalíticos utilizados neste trabalho, os quais fazem parte de um projeto estabelecido entre a UFRGS e a Universidade de Nottingham que se encontra em andamento.

Todas as amostras de catalisadores de rutênio sintetizadas bem como os suportes **A0** e **B1-B4** foram submetidos, portanto, à análise pela técnica de XPS. Os espectros exploratórios (*survey spectra*) das amostras contendo as NPs de rutênio, apresentados na Figura 20, revelam a detecção de ambos sinais Al 2p e O 1s, relativos à alumina com razão atômica Al/O de aproximadamente 2/3, conforme quantificação apresentada nas Tabelas 8 e 14.

As composições superficiais elementares das amostras foram estimadas a partir dos espectros exploratórios usando fatores de sensibilidade (em inglês *Relative Sensitive Factors* – RSF) padrão para o tipo de equipamento utilizado e os resultados são apresentados na Tabela 8. Observa-se que o suporte original **A0** apresenta sinais atribuídos ao elemento carbono e ao nitrogênio (Entradas 1 e 6, Tabela 8), mostrando que pelo menos parte do material orgânico que já havia sido identificado por análise CHN (Entrada 1, Tabela 5) encontra-se na superfície do suporte.

Tabela 8. Composição elementar da superfície das amostras por XPS.

Entrada	Amostra	Na 1s (%)	F 1s (%)	O 1s (%)	N 1s (%)	C 1s (%)	Ru 3d (%)	Cl 2p (%)	B 1s (%)	S 2p (%)	P 2p (%)	Si 2p (%)	Al 2p (%)
1	A0			49,9	0,3	17,3							32,5
2	B1			47,8	2,3	16,7		0,8					32,5
3	B2		5,6	49,6	2,1	13,6				1,3			27,8
4	B3		4,7	44,3	1,8	19,3					0,7		29,3
5	B4	8,1	31,8	21,1	1,2	16,1		0,2	2,8				18,6
6	Ru/ A0			54,1	2,0	^a	9,1						34,8
7	Ru/ B1			48,2	5,9	^a	11,3	0,9				1,1	32,6
8	Ru/ M2		7,0	51,6	4,1	^a	4,4			1,7		1,2	30,1
9	Ru/ B2		5,8	54,6	3,2	^a	4,2			1,3		1,1	29,8
10	Ru/ B3		5,7	50,8	3,0	^a	4,5				1,5	1,2	33,3
11	Ru/ B4	1,6	10,2	44,7	3,9	^a	7,0	0,8	4,9			0,7	26,2

^aO sinal C 1s encontra-se sob o sinal de Ru 3d e sua área é contabilizada dentro daquela do metal, que pode se encontrar, portanto, superestimado.

No caso dos suportes modificados por LIs (Entradas 2-5, Tabela 8), sinais correspondentes aos elementos constituintes dos ânions dos LIs foram detectados Por

exemplo, para o suporte **B1** observa-se a presença de cloro (Cl 2p), para **B2**, flúor (F 1s) e enxofre (S 2p) e para **B3**, flúor (F 1s) e fósforo (F 2p). A proporção entre esses elementos corresponde aproximadamente à razão esperada a partir de suas estruturas, o que indica que o ânion do LI encontra-se inalterado após a ancoragem e troca de ânion. No entanto, este não é o caso para o suporte **B4**, cujo ânion BF_4^- pode ter hidrolisado ou se decomposto. Além disso, para o suporte **B4** se observa a presença de sódio (Na 1s) e cloro (Cl 2p) além dos elementos esperados (boro e flúor). Esse resultado indica que a troca de ânion pode não ter sido completa nesse caso em específico e aponta para a possibilidade de ocorrência de reações entre o sal usado para a troca do ânion (NaBF_4) e a superfície da alumina (ex. formação de aluminato de sódio NaAlO_2).⁵⁵

Tabela 9. Comparação entre a razão estequiométrica teórica do LI suportado e os valores observados por XPS.^a

Entrada	Amostra	Cl/Si (at./at)	S/Si (at./at)	F/Si (at./at)	P/Si (at./at)	B/Si (at./at)
1	Ru/ B1	0,8 (1)				
2	Ru/ M2		1,4 (2)	5,8 (6)		
3	Ru/ B2		1,2 (2)	5,3 (6)		
4	Ru/ B3			4,8 (6)	1,3 (1)	
5	Ru/ B4	1,1 (0)		14,6 (4)		7,0 (1)

^a Valores mostrados em proporção atômica (at./at.). Entre parênteses são mostrados os valores teóricos esperados com base na estrutura dos LI suportados.

Sinais relativos ao elemento silício não foram detectados para as amostras de suportes. Entretanto, isso foi possível para as amostras contendo rutênio, o que permite checar se a estrutura do LI como um todo (cátion + ânion) é mantida após sua ancoragem. Como o suporte original contém os elementos carbono e nitrogênio em sua superfície, não é possível comparar razões atômicas envolvendo esses elementos. Por este motivo, foram calculadas as razões dos elementos constituintes do ânions relativas ao silício (Si 2p) (Tabela 9), de onde se observa que de fato o LI em **B4** se encontra alterado (Entrada 5, Tabela 9). As altas proporções encontradas para B/Si e F/Si indicam que o excesso de NaBF_4 usado para troca do ânion ($5 \times$ a quantidade em mols de LI) pode ter permanecido no produto final. É interessante lembrar que no espectro de IV dessa amostra (Figura 13, D) aparecem bandas que não

correspondem ao ânion BF_4^- e que poderiam portanto estar relacionadas a novas espécies de estequiometria 2:1 (flúor:boro) ou cloradas que se formaram.

Quanto à quantificação do metal, a proporção de rutênio calculada através da composição elementar superficial exibida na Tabela 8 (sinal Ru 3d) é superior à quantidade mássica obtida para o catalisador como um todo (Tabela 7). Essa diferença decorre principalmente da distribuição do metal no suporte. A utilização da técnica de *Magnetron Sputtering* fornece catalisadores com o metal depositado preferencialmente nas camadas mais externas do suporte (em oposição aos métodos químicos em solução, onde há homogeneização do metal) sendo este, portanto, bastante detectável por XPS.¹⁴ Além disso, deve-se considerar que o sinal de C 1s está contabilizado juntamente com o rutênio devido à sua sobreposição com o metal, contribuindo para o aumento da área de Ru 3d observada.

A fim de obter informações sobre a estrutura do LI covalentemente ancorado à superfície da alumina e na presença de NPs de metal, regiões de interesse relativas aos orbitais identificados no espectro exploratório (listados na Tabela 8) também foram analisadas a partir de espectros de XPS de alta resolução. Uma vez que a região relativa ao sinal do orbital C 1s coincide com aquela do metal, todos espectros de alta resolução tiveram a correção de carga efetuada utilizando como referência o sinal correspondente ao alumínio (Al 2p), presente em todas as amostras.^{56, 57 45}

As Figuras 21 e 22 mostram os sinais de alta resolução relativos ao Al 2p para todas as amostras de suportes e catalisadores sintetizados, respectivamente. A partir delas, observa-se uma diminuição da largura do pico à meia altura (em inglês *Full Width at Half Maximum* – FWHM) quando se comparam os sinais relativos às amostras contendo LIs e aquela cujo suporte é a alumina não-modificada (**A0**). O valor de FWHM passa de 2,0 eV na amostra Ru/**A0** para 1,5 eV e 1,7 eV nas amostras Ru/**B2** e Ru/**B1**, respectivamente. Esse comportamento é evidência de que o LI suportado proporciona uma melhor dissipação de carga durante a análise de XPS, se comportando como condutor de corrente.

O efeito de dissipação de carga foi menos pronunciado para a amostra Ru/**B3** e não observado para Ru/**B4**, o que pode corresponder à perda do caráter condutor de corrente do LI suportado após sua decomposição, mas também ao aparecimento de novas componentes nos espectros XPS de **B3** e **B4**. Isso fica claro ao se observar o espectro de alta resolução da região Al 2p do suporte **B4** (Figura 21, E), onde além da componente em torno de 74,0 eV (mostrada em linha cheia) relativa ao alumínio no óxido de alumínio, surge uma segunda contribuição em 75,6 eV (mostrada em linha pontilhada) que pode ser relativa a espécies de aluminato de sódio ou outras oriundas da interação da alumina com os fluoretos

possivelmente gerados durante a hidrólise do ânion. Não foram encontrados na literatura dados que possam auxiliar a elucidar a origem dessa componente.

Os espectros da região N 1s dos suportes, mostrados na Figura 23, indicam a presença de duas componentes relativas a duas espécies que são preferencialmente encontradas em suportes contendo LIs suportados. A componente em 401,8 eV é atribuída aos átomos de nitrogênio que fazem parte do anel imidazólio dos LIs, enquanto aquela em 399,5 eV pode ser relacionada com o nitrogênio do ânion NTf_2^- , esta última sendo bastante intensa para o suporte **B2** (Figura 23, C). Esses valores estão de acordo com aqueles reportados na literatura para LIs puros.^{58, 59}

Já no caso das amostras contendo metal (Figura 24), além das duas componentes N 1s mencionadas, outras surgem para aquelas cujos LIs contém os ânions Cl^- , PF_6^- e BF_4^- . Embora seja difícil atribuir esses sinais a espécies de nitrogênio em ambientes químicos específicos, é possível que eles surjam a partir da interação do anel imidazólio com esses ânions, menos volumosos do que o NTf_2^- , e que esse processo seja facilitado pela superfície do metal. Outra possibilidade é a ocorrência de interações diretas entre o anel imidazólio e a superfície do metal (ex. abstração do hidrogênio e formação de carbenos NHC na posição 2 do anel)⁶⁰ ou a decomposição da amostra pelo feixe de fotoelétrons incidente durante a análise.

A análise da região do sinal Cl 2p nos materiais sintetizados (Figuras 25 e 26) é importante porque permite complementar as informações obtidas por IV e confirmar se a troca do ânion foi realizada de forma completa. Os espectros mostram que há quantidade significativa de cloro nos suportes e catalisadores contendo LIs com ânions Cl^- e BF_4^- (Figura 25 B e E, Figura 26 B e F), de acordo com o que havia sido observado na composição elementar obtida a partir dos espectros exploratórios (Tabela 8). Entretanto, observa-se também uma pequena contribuição do elemento cloro nos espectros relativos aos suportes **M2** e **B2** (Figura 25 C e Figura 26 C e D). Isso indica que traços de cloro permanecem nesses suportes após procedimento de troca de ânion, pelo menos nas camadas mais superficiais analisadas pela técnica de XPS. Quanto às duas componentes mostradas nas Figuras 25 e 26, podemos atribuir aquela a valores de energia de ligação em torno de 198,0 eV ao ânion Cl^- , enquanto a segunda, nos arredores entre 199,0 e 200,0 eV, pode ser relacionada com espécies do tipo Cl-C ou Cl-Si.^{58, 61}

Os espectros de alta resolução das demais regiões, não reportados no texto, confirmam a presença do ânion NTf_2^- (S 2p a 169,0 eV e F 1s a 688,9 eV) nas amostras **B2**, Ru/**M2** e Ru/**B2** e do ânion PF_6^- (P 2p 134,2 eV e F 1s 685,2 eV) em **B3** e Ru/**B3**. Para as amostras contendo BF_4^- , dois sinais são observados na região do boro 1s (192,8 e 198,0 eV), nenhum

deles correspondendo ao valor reportado na literatura de 194,4 eV para o ânion BF_4^- em LIs puros, indicando que há espécies contendo boro que não são o ânion esperado.⁵⁸ As amostras **B4** e Ru/**B4** também apresentam um sinal correspondente ao F 1s em 686,4 eV.

Tabela 10. Restrições utilizadas para o modelo das componentes C 1s e Ru 3d.

Entrada	Tipo	Espécie	Energia de ligação (eV)	Área (CPS.eV)	Largura à meia altura (eV)
1	C 1s	C_A	-	-	1,0 a 1,4
2	C 1s	C_B	$C_A + 1,47$	$C_A \times 0,3$	$C_A \times 1,1$
3	C 1s	C_C	$C_A + 3,92$	$C_A \times 0,17$	$C_A \times 1,1$
4	C 1s	$C_{\text{alifático}}$	-	$C_{6\&7} \times 1,5$	0,2 a 1,4
5	C 1s	$C_{6\&7}$	-	-	0,9 a 1,4
6	C 1s	$C_{4\&5}$	$C_{6\&7} + 0,45$	$C_{6\&7} \times 0,9$	$C_{6\&7} \times 1$
7	C 1s	C_2	$C_{6\&7} + 1,6$	$C_{6\&7} \times 0,45$	$C_{6\&7} \times 1$
8	C 1s	C_8	-	-	-
9	Ru 3d _{3/2}	Ru	$\text{Ru } 3d_{5/2} + 4,17$	$\text{Ru } 3d_{5/2} \times 0,667$	$\text{Ru } 3d_{5/2} \times 1$
10	Ru 3d _{5/2}	Ru	-	-	-
11	Ru 3d _{3/2}	Ru I	$\text{Ru I } 3d_{5/2} + 4,17$	$\text{Ru I } 3d_{5/2} \times 0,667$	$\text{Ru I } 3d_{5/2} \times 1$
12	Ru 3d _{5/2}	Ru I	-	-	-
13	Ru 3d _{3/2}	Ru II	$\text{Ru II } 3d_{5/2} + 4,17$	$\text{Ru II } 3d_{5/2} \times 0,667$	$\text{Ru II } 3d_{5/2} \times 1$
14	Ru 3d _{5/2}	Ru II	-	-	-

Para a interpretação dos espectros da região de sobreposição dos sinais C 1s e Ru 3d dos espectros XPS, foi desenvolvido um modelo, especificado pelas restrições da Tabela 10. As restrições apresentadas são baseadas nos trabalhos já publicados sobre XPS de LIs puros, constando apenas pequenas modificações.⁵⁸ Para todas as amostras, são contabilizadas três componentes relativas ao carbono que já estava contido no suporte original: C_A , C_B e C_C . As proporções (em área do sinal) e posições dessas componentes foram fixadas a partir dos valores obtidos para a amostra **A0** (Entradas 1-3, Tabela 10). Quanto ao carbono proveniente da camada de LI suportada, são discriminadas as componentes mostradas nas Entradas 4-8 da

Tabela 10, relativas à estrutura do LI mostrada acima. Os valores das restrições de diferença de energia de ligação, área relativa e largura de pico foram obtidos de modelos estabelecidos para LIs puros.⁵³ Além disso, três espécies de rutênio com distintos estados de oxidação são consideradas: Ru (relativa a Ru⁽⁰⁾), Ru I e Ru II.

Um exemplo de ajuste do modelo aos dados experimentais é mostrado na Figura 15 para o caso do catalisador Ru/B2, na qual estão rotuladas cada uma das componentes citadas. A partir da identificação das componentes individuais, observa-se uma quantidade significativa de carbono oriundo do suporte original e/ou da atmosfera (carbono adventício). Destaca-se a componente C_A, cujo valor de energia de ligação corresponde àqueles em geral utilizados para o carbono adventício (284,5-285,0 eV).⁶² Ainda segundo os ajustes obtidos, todas as três espécies de rutênio podem ser encontradas em proporções próximas. Os demais espectros podem ser visualizados nas Figuras 25 e 26.

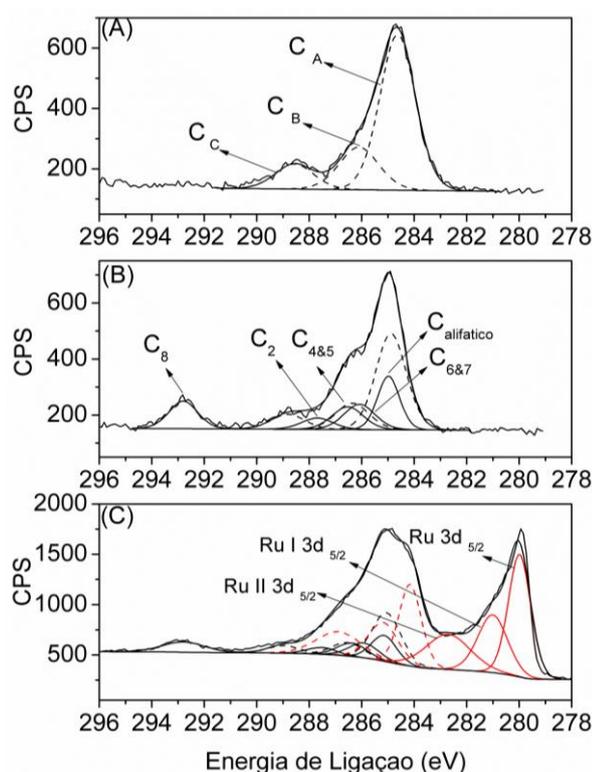


Figura 15. Representação do ajustes obtidos utilizando o modelo para a região C 1s/Ru 3d nas amostras **A0** (A), **B2** (B) e **Ru/B2** (C). As ordenadas foram ajustadas para facilitar a visualização das figuras.

A partir dos valores de energia de ligação obtidos para as componentes após o procedimento de ajuste, mostrados na Tabela 11, verifica-se que o modelo proposto para as componentes C 1s e Ru 3d é capaz de descrever de forma reprodutível as curvas observadas, já que os valores para uma mesma componente não variaram significativamente em amostras

semelhantes. Não se observaram mudanças significativas na posição do carbono C_2 com a presença das NPs metálicas, apontadas como evidência da interação LI-NP metálica na literatura pela formação de carbenos *N*-heterocíclicos (NHC).⁶⁰ Entretanto, o valor de energia de ligação para esta componente foi considerado, *a priori*, definido a partir da componente $C_{6\&7}$ (Entrada 7, Tabela 10) nesse modelo, mais simplificado. Para as amostras contendo rutênio (Entradas 6-11, Tabela 11), as espécies Ru, Ru I e Ru II (componente $3d_{5/2}$) encontram-se, respectivamente, em torno de 280,0, 281,0 e 283,0 eV, o que está de acordo com os valores reportados na literatura para rutênio em seu estado de oxidação zero ($Ru^{(0)}$) e espécies tais como RuO_2 e RuO_3 , respectivamente, apesar de pequenas variações existirem conforme a referência.^{29, 39, 62-65}

Tabela 11. Energias de ligação obtidas pelo ajuste do modelo aos espectros obtidos.

Entrada ^a	Amostra	$C_{\text{alifático}}$	$C_{6\&7}$	$C_{4\&C5}$	C_2	C_A	C_B	C_C	C_8	Ru $3d_{5/2}$	Ru I $3d_{5/2}$	Ru II $3d_{5/2}$
1	A0					284,6	286,1	288,6				
2	B1	285,3	286,2	286,6	287,8	284,4	285,9	288,4				
3	B2	285,0	286,1	286,5	287,7	284,9	286,4	288,8	292,8			
4	B3	285,0	286,0	286,5	287,6	284,3	285,8	288,2				
5	B4	285,1	285,7	286,2	287,4	284,5	286,0	288,4				
6	Ru/A0					285,0	286,5	288,9		279,7	280,6	282,2
7	Ru/B1	285,5	286,3	286,7	287,8	284,8	286,3	288,8		279,7	280,6	282,4
8	Ru/M2	285,3	286,2	286,6	287,8	285,0	286,5	288,9	292,8	280,0	281,0	282,9
9	Ru/B2	285,2	285,9	286,4	287,5	285,1	286,5	289,0	292,8	280,0	281,0	282,7
10	Ru/B3	285,1	285,7	286,1	287,3	284,7	286,2	288,6		279,7	280,4	282,7
11	Ru/B4	285,5	286,1	286,6	287,8	285,1	286,6	289,0		280,1	281,0	283,0

^aEm negrito são mostrados os valores de energia de ligação para as componentes que não possuem restrições de posição no espectro. Valores de energia de ligação mostrados em eV e a precisão é de $\pm 0,1$ eV.

A partir do ajuste obtido, foi possível também determinar a proporção de cada estado de oxidação de rutênio na superfície das amostras. Os resultados dessa quantificação encontram-se na Tabela 12. Observa-se que a única amostra na qual o metal encontra-se majoritariamente em sua forma $Ru^{(0)}$ é a Ru/B1 (Entrada 2, Tabela 12). Para as demais, mais de 50% do metal está sob uma forma eletrodeficiente (seja Ru I ou Ru II), o que pode ser

atribuído ao contato do metal com o oxigênio atmosférico ou com o LI. A amostra Ru/**B4** é aquela onde o metal encontra-se mais oxidado.

É importante observar, neste ponto, que as condições sob as quais se realizam experimentos de hidrogenação (pressão de H₂) podem modificar os estados de oxidação da NP metálica durante a catálise (redução *in situ* da forma oxidada à forma cataliticamente ativa do metal).³⁷

Tabela 12. Quantificação das espécies de rutênio e razão Ru/C nos catalisadores

Entrada	Amostra	Ru (%)	Ru I (%)	Ru II (%)	Razão C/Ru (at./at.)
1	Ru/ A0	42	29	29	2,5
2	Ru/ B1	55	30	15	2,2
3	Ru/ M2	43	33	24	4,9
4	Ru/ B2	46	28	26	6,4
5	Ru/ B3	36	40	24	5,0
6	Ru/ B4	29	47	24	6,0

A quantidade de carbono relativa ao rutênio (razão C/Ru) contida na superfície dos catalisadores cujos suportes foram modificados por LIs (Entradas 3-6, Tabela 12) é semelhante e superior àquela obtida para o catalisador Ru/**A0**. Isso porque além do carbono originalmente contido no suporte e daquele proveniente da atmosfera, essas amostras contém uma camada de LI covalentemente ancorada à superfície do suporte. Uma exceção é o catalisador Ru/**B1** (Entrada 2, Tabela 12), que possui menor razão C/Ru, o que pode estar relacionado à maior dispersão do LI sobre o suporte **B1**, como observado por RMN-²⁹Si (seção 5.1.1).

Finalmente, as regiões de menor energia de ligação relativas às bandas de valência (BV) dos materiais sintetizados foram observadas por XPS (Figura 29). Os espectros obtidos fornecem informações relativas à densidade e à ocupação dos estados de energia alta do material que são de particular interesse no que diz respeito à catálise, uma vez que serão os orbitais de fronteira aqueles a participarem das reações químicas.⁶⁶ No espectro dos suportes modificados por LIs (Figura 29, A), observam-se bandas relacionadas à própria alumina e outras atribuídas aos LIs, em particular uma banda bastante intensa em torno de 31,2 eV relativa ao LI decomposto em **B4**. Já no caso dos catalisadores, que contêm rutênio, (Figura 29, B), aparece uma banda de valência semelhante àquela que seria esperada de um metal,

com um decréscimo abrupto na região próxima à energia zero, mostrado em detalhe na Figura 16.

Esse decréscimo no número de contagens por segundo representa o ponto dentro da estrutura eletrônica do metal no qual a energia é igual àquela que possuem os elétrons nos estados mais energéticos (Energia de Fermi).^{62, 65} De acordo com a Figura 16, há uma variação na densidade de estados próximos ao nível de Fermi do sistema segundo o LI ancorado no suporte. O deslocamento dos níveis próximos à energia de Fermi pode estar relacionado à interação das NPs metálicas com os LIs que as circundam nesses sistemas SILP. De forma interessante, os LIs mais hidrofóbicos (baseados nos ânions NTf_2^- e PF_6^-) provocaram um deslocamento da BV em direção às regiões de maior energia, enquanto aqueles hidrofílicos (LI baseado no ânion Cl^- , por exemplo) provocaram o efeito contrário.^{66, 67} Neste último caso, de acordo com o que se espera a partir da maior capacidade coordenante do íon Cl^- , a interação LI-NP é mais intensa e provoca a diminuição da densidade eletrônica da superfície do metal.

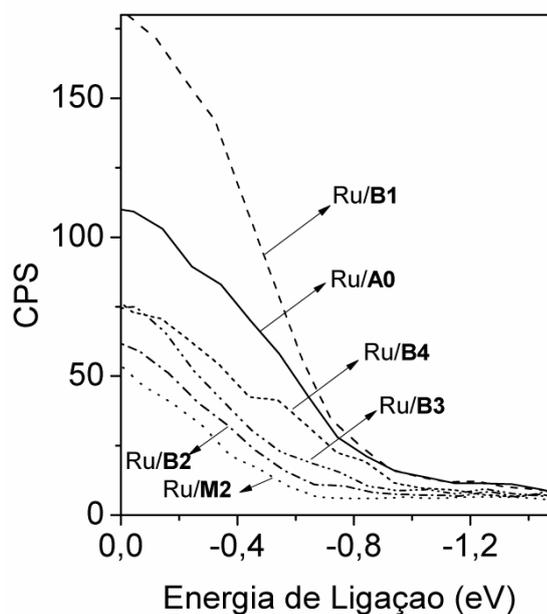


Figura 16. Representação da região da Banda de Valência (BV) para os catalisadores sintetizados.

5.3 Reações de Hidrogenação de Benzeno

Os catalisadores preparados por *Magnetron Sputtering* foram testados na hidrogenação de benzeno, uma vez que esta reação é usada como *benchmark* para avaliação da atividade e

seletividade de NPs de rutênio. As condições de pressão e temperatura utilizadas (4 bar de pressão de H₂ e 75 °C) foram escolhidas com base em estudos prévios de sistemas catalíticos semelhantes aplicados nessa reação.^{24, 29, 37}

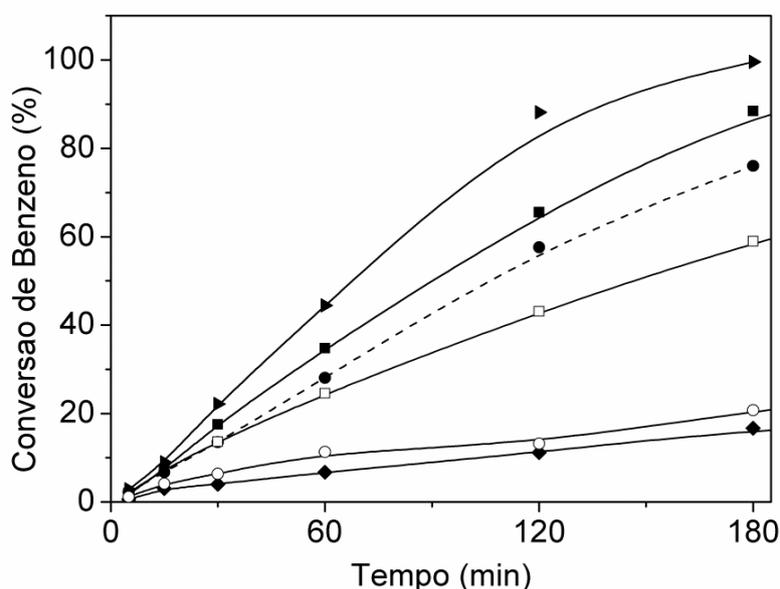


Figura 17. Curvas de conversão para a hidrogenação de benzeno com os catalisadores Ru/A0 (●), Ru/B1 (◆), Ru/M2 (□), Ru/B2 (■), Ru/B3 (▶) e Ru/B4 (○). As curvas mostradas são ajustes dos pontos experimentais do tipo *B-Spline*. Condições reacionais definidas na Tabela 13.

Na Figura 17 são mostradas as curvas de conversão para os catalisadores sintetizados, a partir das quais observa-se que todos eles apresentaram atividade na reação de hidrogenação de benzeno. Para o catalisador Ru/B3, que possui quantidade de metal superior aos demais (Entrada 8, Tabela 7), a conversão completa do substrato foi atingida em 180 minutos. Contudo, a fim de comparar as atividades relativas dos catalisadores, é necessário o cálculo das frequências de *turnover* (TOF), que levam em consideração as quantidades de metal em cada amostra.

A Tabela 13 apresenta os valores de conversão e TOF para os catalisadores estudados, a partir da qual a seguinte ordem de atividade é observada: Ru/B2 > Ru/B3 > Ru/M2 ≈ Ru/A0 > Ru/B4 > Ru/B1 (Entradas 1-6 da Tabela 13). O catalisador Ru/B2, cujo suporte contém o LI com o ânion NTf₂⁻ e o grupamento *n*-butil como cadeia lateral do anel imidazólio do cátion, forneceu o maior valor de TOF. Com esse catalisador, valores de TON de até 27 000 foram atingidos a conversões elevadas (100%). Comparado com o catalisador cujo suporte não foi modificado (Ru/A0), Ru/B2 e Ru/B3 apresentaram TOFs 10% maiores. Além disso, Ru/B2

apresenta atividade ligeiramente maior do que Ru/**M2**, no qual a cadeia lateral do imidazólio contém o grupo metil.

Tabela 13. Resultados catalíticos obtidos com os catalisadores sintetizados.

Entrada ^a	Catalisador	Conv.C ₆ H ₆ ^b (%)	TOF ^{b,c} (h ⁻¹)
1	Ru/ A0	25,2	9180
2	Ru/ B1	6,7	2120
3	Ru/ M2	24,6	9180
4	Ru/ B2	34,8	9830
5	Ru/ B3	44,5	9430
6	Ru/ B4	11,3	3920
7 ^e	Ru/ A0 - BMI•NTf ₂	2,7	1000
8 ^e	Ru/ A0 - BMI•PF ₆	1,5	430
9 ^e	Ru/ A0 - BMI•BF ₄	11,4	4100

^aCondições reacionais: benzeno (2,64 g, 34 mmol), catalisador (50 mg), 75°C e 4 bar de pressão de H₂. A razão benzeno/Ru média é igual a 6800. Conversão determinada por CG-FID. ^bCalculado para 1h de reação. ^cTOF obtido da inclinação da reta de regressão linear de TON versus tempo. TON = mol de benzeno convertido/mol Ru na superfície da NP (% de Ru superficial mostrada na Tabela 7).⁶⁸ ^eLI (0,3 mmol IL/g catalisador) disperso por impregnação simples sobre o catalisador Ru/**A0**.

Esses valores de TOF são pelo menos uma ordem de grandeza superiores comparados àqueles descritos na literatura para sistemas baseados em NPs de rutênio sintetizadas a partir do método químico dispersas em LIs^{vii} (Entradas 2 e 4-6, Tabela 1),^{29, 37} o que pode ser atribuído em parte à mitigação das limitações de transferência de massa que operam nos sistemas citados, uma vez que o sistema SILP sintetizado neste trabalho apresenta apenas uma fina cama de LI. Entretanto, os TOFs obtidos são também maiores do que aqueles apresentados nesses trabalhos para meios reativos sem LI (Entradas 1 e 3, Tabela 1), o que pode ser atribuído, por sua vez, (i) à eficiência da técnica de *Magnetron Sputtering* na obtenção de NPs com superfícies “limpas” e (ii) à maior estabilidade das NPs atingida com o SILP, que se beneficia de estabilização extra devido ao suporte sólido.

^{vii} Em meio bifásico LI/fase orgânica.

As diferenças entre os comportamentos dos catalisadores cujos LI suportados contém Cl^- e BF_4^- em relação àqueles onde os ânions NTf_2^- e PF_6^- estão presentes, no que diz respeito à atividade, pode ser em parte explicado com base no caráter hidrofílico de cada LI suportado. A hidrofiliabilidade do LI aumenta (i) com a diminuição da cadeia lateral do anel imidazólio do cátion (domínios apolares) e (ii) com o aumento da separação de cargas entre cátion e ânion, seguindo a seguinte ordem: $\text{NTf}_2^- < \text{PF}_6^- < \text{BF}_4^- < \text{Cl}^-$.^{69, 70} Dessa forma, os sistemas SILP com LIs menos polares (hidrofóbicos) fornecem catalisadores com maiores atividades, o que pode ocorrer devido à sua afinidade com o substrato apolar (benzeno). O aumento na atividade observado quando há a substituição da cadeia lateral do imidazólio do grupo metil para butil também suporta essa explicação.

A fim de estudar o efeito da distribuição do LI sobre a alumina na performance catalítica, experimentos foram realizados utilizando o catalisador Ru/**A0** simplesmente impregnado com LIs derivados do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio. Os resultados revelam que atividades muito menores são atingidas com a adição de BMI• NTf_2^- ou BMI• PF_6^- ao catalisador com suporte não-modificado comparado com Ru/**B2** e Ru/**B3** (Compare Entradas 4 e 7, 5 e 8, Tabela 13), enquanto valores semelhantes de TOF foram obtidos no caso de Ru/**A0** impregnado com BMI• BF_4^- relativo a Ru/**B4** (Compare Entradas 6 e 9, Tabela 13). O suporte **B4** é aquele que possui a distribuição de LI menos uniforme dentre aqueles estudados, revelada por RMN-²⁹Si em estado sólido (Tabela 3), fator que pode explicar esse resultado. Portanto, a distribuição de LI obtida através da técnica descrita neste trabalho é de especial importância para que a atividade do catalisador seja elevada.

A seletividade para ciclohexeno também foi monitorada durante os experimentos (Figuras 18 e 19). Apesar de os valores obtidos não serem tão altos quanto àqueles reportados na literatura para catalisadores de rutênio suportados modificados com LIs mais hidrofílicos contendo o ânion DCA (Entradas 4-6 da Tabela 1), os experimentos aqui descritos mostram que LIs comuns ancorados ao suporte podem aumentar significativamente a quantidade de ciclohexeno obtida. Além disso, os experimentos realizados apontam para os diferentes tipos de efeitos que podem ser provocados pelo uso de LIs nesta reação.

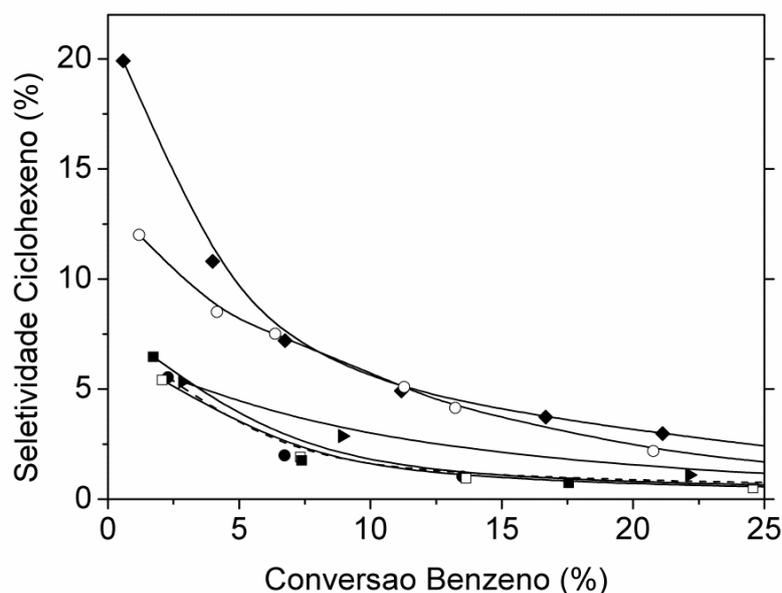


Figura 18. Perfis de seletividade obtidos com os catalisadores Ru/A0 (●), Ru/B1 (◆), Ru/M2 (□), Ru/B2 (■), Ru/B3 (▶) e Ru/B4 (○). As curvas mostradas são ajustes dos pontos experimentais do tipo *B-Spline*. Condições reacionais definidas na Tabela 13.

Primeiramente, observa-se que os catalisadores cujos suportes contêm LIs suportados com os ânions hidrofílicos Cl^- e BF_4^- (Ru/B1 e Ru/B4, respectivamente) apresentam seletividades iniciais maiores para o produto parcialmente hidrogenado - de até 20% a conversões de benzeno de 0,5% - comparados com os demais catalisadores SILP ou com Ru/A0, apesar de serem menos ativos.

A polaridade do LI suportado se relaciona, segundo as análises de XPS realizadas, ao deslocamento dos níveis eletrônicos de valência (BV) do material (Figura 16). Ora, esse efeito poderia estar associado ao desempenho dos sistemas SILP estudados no que diz respeito à seletividade para o ciclohexeno (Compare Figura 18 com Figura 16). Na literatura encontram-se estudos nos quais o aumento do rendimento em ciclohexeno foi atribuído à diminuição da densidade eletrônica do metal provocado pela presença de cloretos residuais na superfície de catalisadores Ru/Al₂O₃.⁵⁷ Os dados apresentados aqui sugerem que este efeito, de natureza eletrônica, também pode ser obtido pela utilização de catalisadores SILP com LIs suportados de caráter hidrofílico tais como aquele cujos ânion é Cl^- .

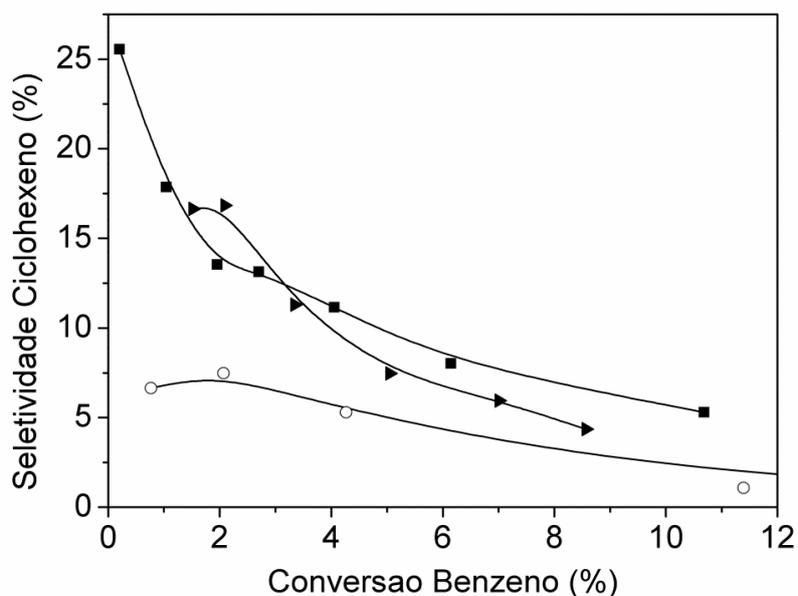


Figura 19. Perfis de seletividade iniciais obtidos com o catalisador Ru/A0 simplesmente impregnado com BMI•NTf₂ (■), BMI•PF₆ (►) e BMI•BF₄ (○). As curvas mostradas são ajustes dos pontos experimentais do tipo *B-Spline*. Condições reacionais definidas na Tabela 13.

De forma interessante, a seletividade nos sistemas onde o LI é apenas impregnado no catalisador Ru/A0 se comporta de forma distinta, como mostrado na Figura 19. O LI que proporciona as maiores seletividades é o BMI•NTf₂, o mais hidrofóbico. Valores de até 26% de seletividade a conversões de 0,2% são atingidos. Isso pode ser indício de que nos sistemas onde o LI não está suficientemente disperso pelo suporte, os efeitos de solubilidade diferenciada das espécies ciclohexeno e benzeno, conforme descritos para NPs de rutênio suportadas em LIs puros,^{29, 37} se sobrepõe ao efeito eletrônico. Todavia, diagramas ternários dos sistemas LI/ciclohexeno/benzeno como aqueles reportados para o LI BMI•PF₆²⁹ não estão disponíveis na literatura para outros LIs para suportar esta hipótese.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, demonstrou-se que suportes de Al_2O_3 modificados por LIs podem ser facilmente decorados, através da técnica física de *Magnetron Sputtering*, com NPs de rutênio bem dispersas. O desempenho desses catalisadores na reação de hidrogenação de benzeno se mostrou dependente da polaridade do LI utilizado, a qual influencia sua afinidade pelo substrato mas também a configuração dos níveis energéticos de valência do metal, conforme observado por XPS. Enquanto LIs hidrofóbicos fornecem os catalisadores com maiores atividades, LIs hidrofílicos proporcionam maiores seletividades iniciais para ciclohexeno. Neste último caso, há redução da densidade eletrônica na superfície do metal, o que pode desestabilizar determinados intermediários reacionais favorecendo caminhos de reação que levam à obtenção do produto parcialmente hidrogenado.

Portanto, pode-se concluir que a camada de LI suportado exerce um efeito eletrônico decisivo sobre as propriedades catalíticas das NPs de rutênio. Esses resultados são de grande importância para o desenvolvimento de sistemas catalíticos SILP baseados em NPs metálicas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. P. Wasserscheid and T. Welton, in *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, pp. 689-704.
2. J. Dupont and J. D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 1780-1804.
3. S. H. Joo, J. Y. Park, J. R. Renzas, D. R. Butcher, W. Huang and G. A. Somorjai, *Nano Letters*, 2010, **10**, 2709-2713.
4. M. H. Valkenberg, C. deCastro and W. F. Holderich, *Green Chem.*, 2002, **4**, 88-93.
5. C. P. Mehnert, *Chem. Eur. J.*, 2005, **11**, 50-56.
6. Y. Gu and G. Li, *Adv. Synth. Catal.*, 2009, **351**, 817-847.
7. K. Yamaguchi, C. Yoshida, S. Uchida and N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **127**, 530-531.
8. C. Yuan, Z. Huang and J. Chen, *Catal. Comm.*, 2012, **24**, 56-60.
9. J. Julis, M. Holscher and W. Leitner, *Green Chem.*, 2010, **12**, 1634-1639.
10. M. Ruta, G. Laurenczy, P. J. Dyson and L. Kiwi-Minsker, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 17814-17819.
11. H. Wender, R. V. Gonçalves, A. F. Feil, P. Migowski, F. S. Poletto, A. R. Pohlmann, J. Dupont and S. R. Teixeira, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 16362-16367.
12. H. Wender, L. F. de Oliveira, P. Migowski, A. F. Feil, E. Lissner, M. H. G. Precht, S. R. Teixeira and J. Dupont, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 11764-11768.
13. H. Wender, L. F. de Oliveira, A. F. Feil, E. Lissner, P. Migowski, M. R. Meneghetti, S. R. Teixeira and J. Dupont, *Chem. Comm.*, 2010, **46**, 7019-7021.
14. L. Luza, A. Gual, C. P. Rambor, D. Eberhardt, S. R. Teixeira, F. Bernardi, D. L. Baptista and J. Dupont, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 18088-18091.
15. L. Luza, A. Gual, D. Eberhardt, S. R. Teixeira, S. S. X. Chiaro and J. Dupont, *ChemCatChem*, 2013, 10.1002/cctc.201300123.
16. T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe and A. Taguchi, *Energ. Environ. Sci.*, 2009, **2**, 315-321.
17. J. Dupont, R. F. de Souza and P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3667-3692.
18. J. P. Hallett and T. Welton, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 3508-3576.
19. R. P. Matthews, T. Welton and P. A. Hunt, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 3238-3253.
20. C. C. Cassol, G. Ebeling, B. Ferrera and J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.*, 2006, **348**, 243-248.
21. M. H. G. Precht, P. S. Campbell, J. D. Scholten, G. B. Fraser, G. Machado, C. C. Santini, J. Dupont and Y. Chauvin, *Nanoscale*, 2010, **2**, 2601-2606.
22. P. Lara, O. Rivada-Wheelaghan, S. Conejero, R. Poteau, K. Philippot and B. Chaudret, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 12080-12084.
23. J. D. Scholten, B. C. Leal and J. Dupont, *ACS Catalysis*, 2011, **2**, 184-200.
24. A. Gual, C. Godard, S. Castillon and C. Claver, *Dalton transactions*, 2010, **39**, 11499-11512.
25. L. Luza, A. Gual and J. Dupont, *ChemCatChem*, 2014, **6**, 702-710.
26. C. C. Cassol, A. P. Umpierre, G. Machado, S. I. Wolke and J. Dupont, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 3298-3299.
27. B. Hvolbæk, T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, H. Falsig, C. H. Christensen and J. K. Nørskov, *Nano Today*, 2007, **2**, 14-18.
28. D. Astruc, in *Nanoparticles and Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, pp. 1-48.

29. E. T. Silveira, A. P. Umpierre, L. M. Rossi, G. Machado, J. Morais, G. V. Soares, I. J. Baumvol, S. R. Teixeira, P. F. Fichtner and J. Dupont, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 3734-3740.
30. P. J. Kelly and R. D. Arnell, *Vacuum*, 2000, **56**, 159-172.
31. H. P. Steinrück, J. Libuda, P. Wasserscheid, T. Cremer, C. Kolbeck, M. Laurin, F. Maier, M. Sobota, P. S. Schulz and M. Stark, *Advanced Materials*, 2011, **23**, 2571-2587.
32. A. Kauling, G. Ebeling, J. Morais, A. Pádua, T. Grehl, H. H. Brongersma and J. Dupont, *Langmuir*, 2013, **29**, 14301-14306.
33. C. Van Doorslaer, J. Wahlen, P. Mertens, K. Binnemans and D. De Vos, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 8377-8390.
34. M. Haumann, M. Jakuttis, S. Werner and P. Wasserscheid, *J. Catal.*, 2009, **263**, 321-327.
35. L. Foppa, J. Dupont and C. W. Scheeren, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 16583-16588.
36. K. Weissermel and H. J. Arpe, *Industrial organic chemistry*, Wiley-VCH GmbH & Company KGaA, 2003.
37. L. M. Rossi and G. Machado, *J. Mol. Catal. A*, 2009, **298**, 69-73.
38. Z. Lei, C. Dai and B. Chen, *Chem. Rev.*, 2013, **114**, 1289-1326.
39. S. Miao, Z. Liu, B. Han, J. Huang, Z. Sun, J. Zhang and T. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 266-269.
40. L. Foppa and J. Dupont, *Chem. Soc. Rev.*, 2015.
41. F. Schwab, M. Lucas and P. Claus, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 10453-10456.
42. F. Schwab, M. Lucas and P. Claus, *Green Chem.*, 2013, **15**, 646-649.
43. Y. S. Chi, J. K. Lee, S. Lee and I. Choi, *Langmuir*, 2004, **20**, 3024-3027.
44. W. L. F. Armarego and D. D. Perrin, *Purification of laboratory chemicals*, Butterworth Heinemann, Oxford ; Boston, 1996.
45. I. J. Villar-Garcia, E. F. Smith, A. W. Taylor, F. Qiu, K. R. J. Lovelock, R. G. Jones and P. Licence, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 2797-2808.
46. X. Feng, G. E. Fryxell, L.-Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu and K. M. Kemner, *Science*, 1997, **276**, 923-926.
47. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniewska, *Pure and App. Chem.*, 1985, **57**, 603-619.
48. I. Rey, P. Johansson, J. Lindgren, J. C. Lassègues, J. Grondin and L. Servant, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 3249-3258.
49. I. Montero, L. Galán, O. Najmi and J. M. Albella, *Phys. Rev. B*, 1994, **50**, 4881-4884.
50. R. M. Almeida, T. A. Guiton and C. G. Pantano, *J. Non-Cryst. Solids*, 1990, **119**, 238-241.
51. R. Van Hardeveld and F. Hartog, *Surf. Sci.*, 1969, **15**, 189-230.
52. M. H. G. Prechtel, M. Scariot, J. D. Scholten, G. Machado, S. R. Teixeira and J. Dupont, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 8995-9001.
53. K. R. J. Lovelock, I. J. Villar-Garcia, F. Maier, H.-P. Steinrück and P. Licence, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 5158-5190.
54. S. M. Coman, M. Florea, V. I. Parvulescu, V. David, A. Medvedovici, D. De Vos, P. A. Jacobs, G. Poncelet and P. Grange, *J. Catal.*, 2007, **249**, 359-369.
55. S. Cao, Y. Zhang and Y. Zhang, *Hydrometallurgy*, 2009, **98**, 298-303.
56. V. Mazziere, F. Coloma-Pascual, A. Arcoya, P. L'Argentiere and N. S. Figoli, *Appl. Surf. Sci.*, 2003, **210**, 222-230.
57. V. A. Mazziere, P. C. L'Argentiere, F. Coloma-Pascual and N. S. Figoli, *Ind Eng Chem Res*, 2003, **42**, 2269-2272.

58. E. F. Smith, F. J. M. Rutten, I. J. Villar-Garcia, D. Briggs and P. Licence, *Langmuir*, 2006, **22**, 9386-9392.
59. S. Men, K. R. J. Lovelock and P. Licence, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 15244-15255.
60. F. Bernardi, J. D. Scholten, G. H. Fecher, J. Dupont and J. Morais, *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **479**, 113-116.
61. H. S. Nalwa, *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials, Five-Volume Set*, Elsevier 2001.
62. J. F. Moulder and J. Chastain, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Physical Electronics, 1995.
63. K. Park, J. Choi, B. I. Kwon, S. Lee, Y. Sung, H. Ha, S. Hong, H. Kim and A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 1869-1877.
64. N. Chakroune, G. Viau, S. Ammar, L. Poul, D. Veautier, M. M. Chehimi, C. Mangeney, F. Villain and F. Fiévet, *Langmuir*, 2005, **21**, 6788-6796.
65. J. Y. Shen, A. Adnot and S. Kaliaguine, *Appl. Surf. Sci.*, 1991, **51**, 47-60.
66. A. Wieckowski, E. R. Savinova and C. G. Vayenas, *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, Taylor & Francis, 2003.
67. B. Hammer and J. K. Nørskov, in *Advances in Catalysis*, ed. H. K. Bruce C. Gates, Academic Press, 2000, vol. Volume 45, pp. 71-129.
68. A. P. Umpierre, E. de Jesús and J. Dupont, *ChemCatChem*, 2011, **3**, 1413-1418.
69. F. C. Gozzo, L. S. Santos, R. Augusti, C. S. Consorti, J. Dupont and M. N. Eberlin, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 6187-6193.
70. S. Tsuzuki, H. Tokuda and M. Mikami, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 4780-4784.

8. APÊNDICES

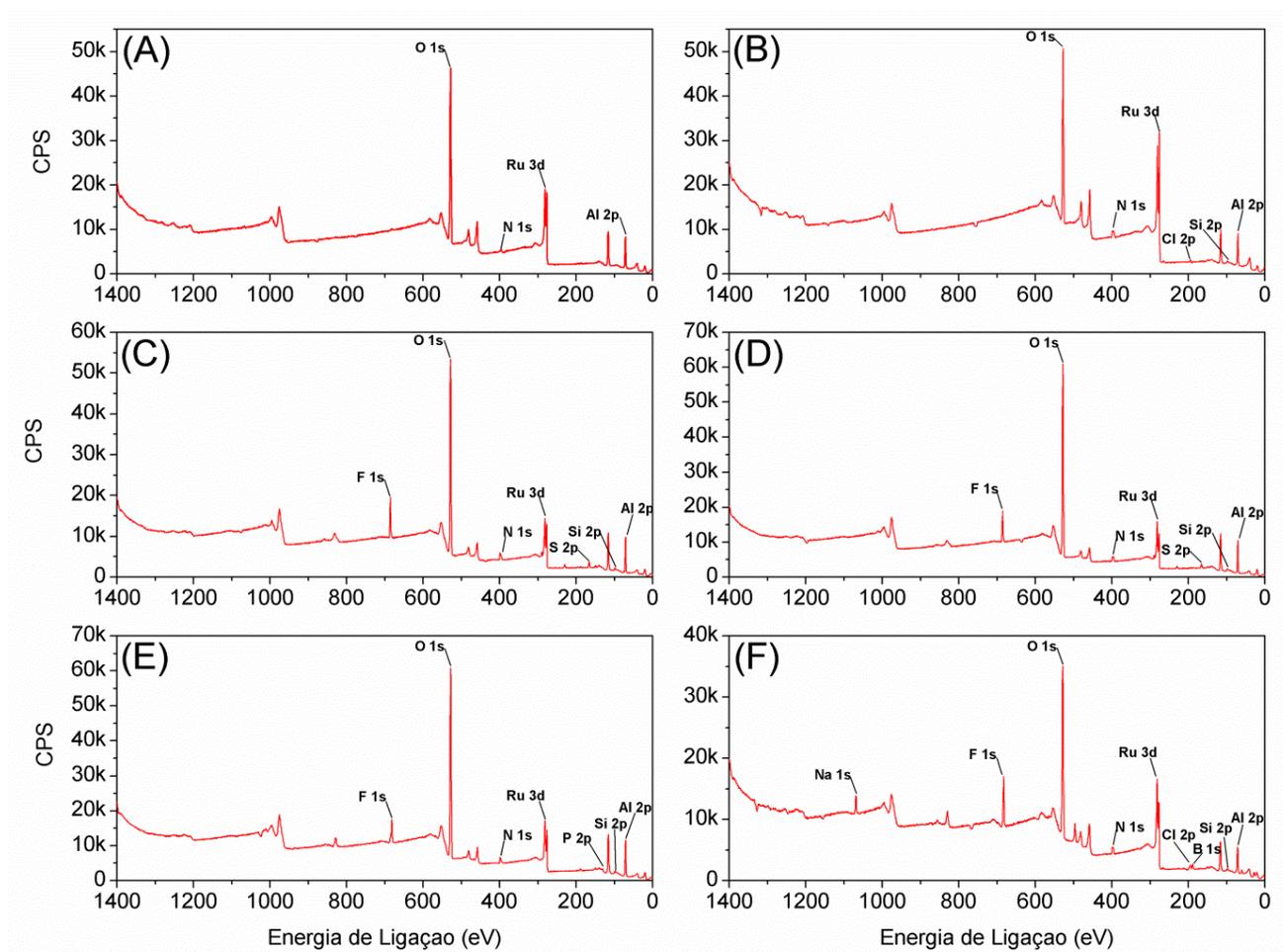


Figura 20. Espectros XPS exploratórios das amostras Ru/A0 (A), Ru/B1 (B), Ru/M2 (C), Ru/M3 (D), Ru/B3 (E) e Ru/B4 (F).

Tabela 1414. Identificação dos sinais nos espectros exploratórios de XPS das amostras de catalisadores sintetizados.

Amostra	Orbital	Energia de Ligação (eV)	FWHM (eV)	Área (eV.CPS)
A0	O 1s	529,5	2,8	24512,5
	N 1s	400,0	1,7	87,1
	C 1s	282,5	2,3	3022,2
	Al 2p	72,5	2,1	3955,6
B1	O 1s	528,5	2,4	22140,0
	N 1s	399,5	1,7	652,8
	C 1s	283,0	3,1	2750,2
	Cl 2p	194,5	2,7	422,0
	Al 2p	71,5	1,9	3722,7
B2	F 1s	686,5	2,1	3541,5
	O 1s	529,5	2,5	24357,5
	N 1s	400,0	1,9	622,4
	C 1s	283,0	2,6	2390,0
	Al 2p	72,5	1,9	3376,7
	S 2p	167,0	1,8	561,4
B3	F 1s	682,5	3,0	2860,9
	O 1s	529,0	2,7	20993,2
	N 1s	400,0	2,0	513,4
	C 1s	283,0	3,0	3261,6
	Cl 2p	200,5	0,5	174,1
	Al 2p	72,0	2,0	3431,9
	P 2p	131,5	2,4	195,7
B4	F 1s	683,5	2,6	18710,4
	O 1s	529,0	3,0	9672,8
	N 1s	399,5	2,0	342,9
	C 1s	283,0	2,9	2638,4
	Cl 2p	202,0	0,6	110,5
Ru/A0	Ru 3d	281,0	4,0	13964,9
	Al 2p	71,0	2,4	2420,0

	N 1s	396,0	4,8	347,9
	O 1s	528,0	3,2	15211,9
Ru/B1	Ru 3d	276,0	2,0	17681,0
	Al 2p	70,5	2,1	2294,6
	N 1s	396,5	5,6	1027,9
	O 1s	527,5	2,8	13715,3
	Cl 2p	194,5	3,2	306,0
	Si 2p	98,0	2,6	133,8
Ru/M2	Ru 3d	281,5	2,6	1761,8
	Al 2p	71,0	1,9	2346,1
	N 1s	398,5	4,0	792,4
	O 1s	528,5	2,8	16242,0
	S 2p	166,0	2,6	463,5
	F 1s	685,5	2,2	2818,6
	Si 2p	99,0	2,3	153,7
Ru/B2	Ru 3d	281,5	3,2	7771,6
	Al 2p	71,0	1,9	2490,9
	N 1s	396,0	4,2	671,4
	O 1s	528,0	2,7	18442,2
	S 2p	166,0	2,4	376,5
	F 1s	685,5	2,2	2497,6
	Si 2p	98,5	2,2	159,7
Ru/B3	Ru 3d	281,5	3,8	9396,6
	Al 2p	71,0	2,2	3131,2
	N 1s	398,5	2,8	694,9
	O 1s	528,0	2,9	19296,9
	F 1s	682,0	3,0	2801,4
	P 2s	131,0	2,7	183,2
	Si 2p	98,5	2,3	187,9
Ru/B4	Ru 3d	281,5	3,6	9178,3
	Al 2p	71,5	2,5	1554,3
	N 1s	398,5	4,5	568,6
	O 1s	528,5	3,2	10723,0

F 1s	682,5	3,1	3143,1
Na 1s	1069,0	2,6	843,2
B 1s	189,5	2,5	241,1
Cl 2p	194,5	3,1	232,6
Si 2p	99,0	2,2	70,8

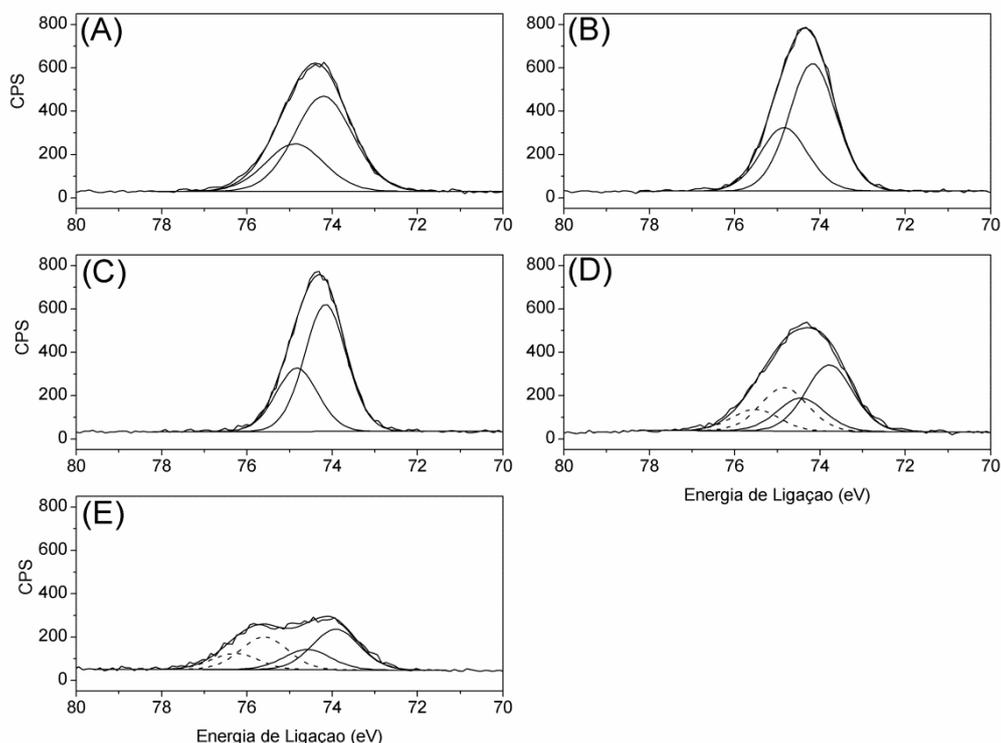


Figura 21. Espectros XPS da região do sinal Al 2p das amostras de suportes **A0** (A), **B1** (B), **B2** (C), **B3** (D) e **B4** (E). Na figura são mostradas as componentes obtidas após deconvolução do sinal (Al 2p_{1/2} e Al 2p_{3/2}) para as diferentes espécies de alumínio presentes (caso houver).

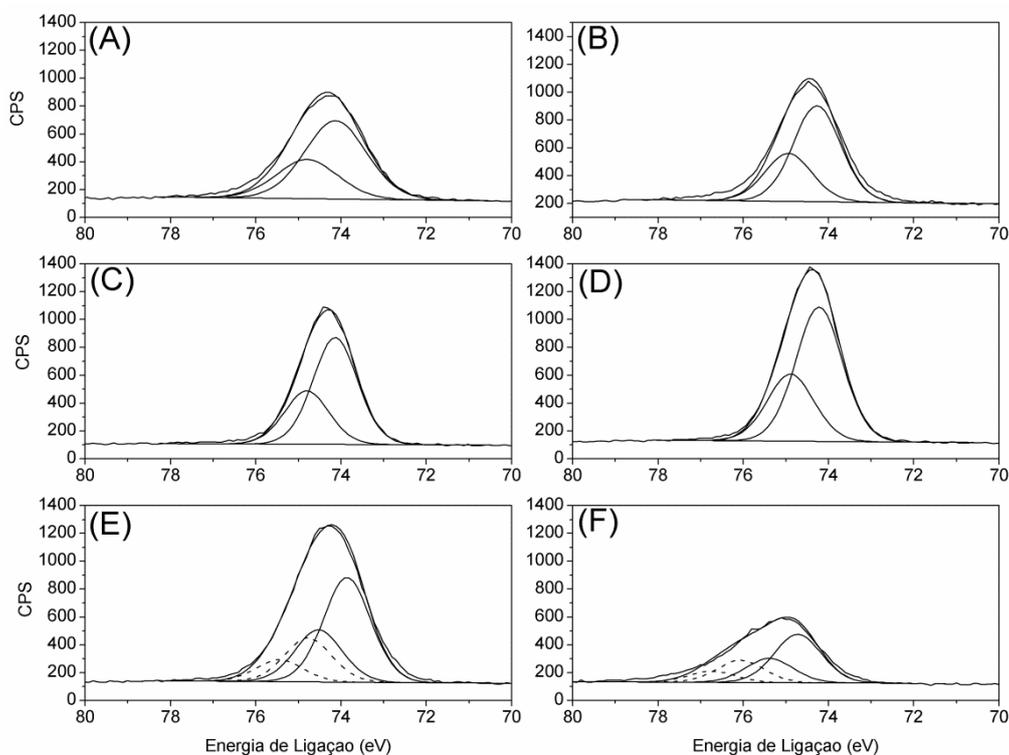


Figura 22. Espectros XPS da região Al 2p das amostras de catalisadores Ru/**A0** (A), Ru/**B1** (B), Ru/**M2** (C), Ru/**M3** (D), Ru/**B3** (E) e Ru/**B4** (F). Na figura são mostradas as componentes obtidas após deconvolução do sinal (Al 2p_{1/2} e Al 2p_{3/2}) para as diferentes espécies de alumínio presentes (caso houver).

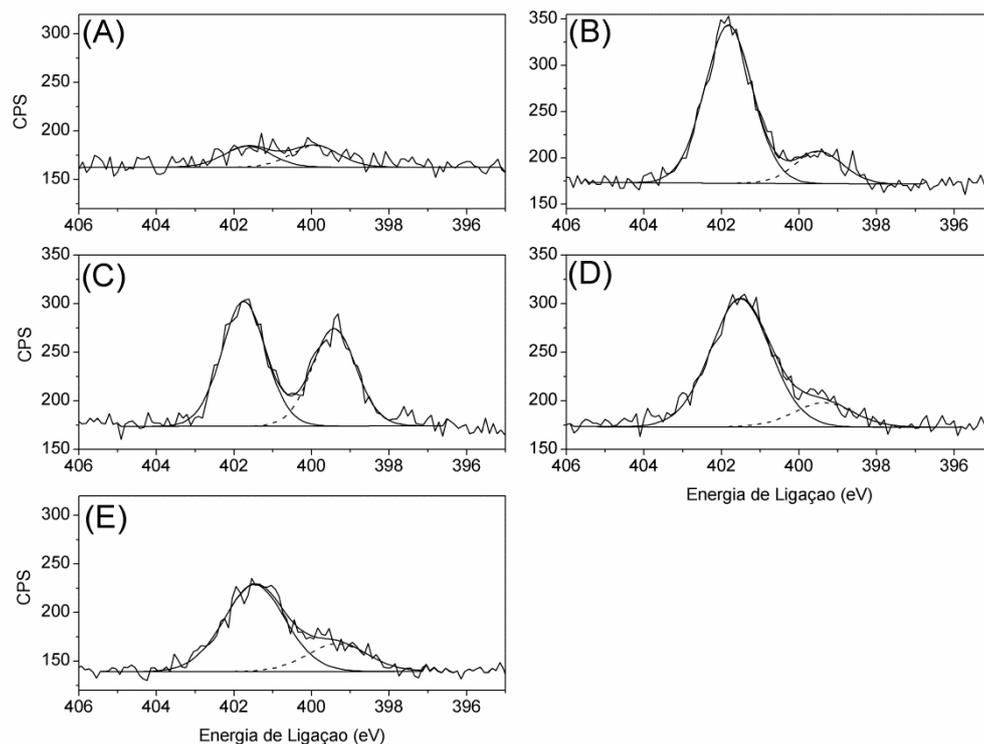


Figura 23. Espectros XPS da região do sinal N 1s das amostras de suportes **A0** (A), **B1** (B), **B2** (C), **B3** (D) e **B4** (E). Na figura são mostradas as componentes obtidas após deconvolução do sinal para as diferentes espécies de nitrogênio presentes.

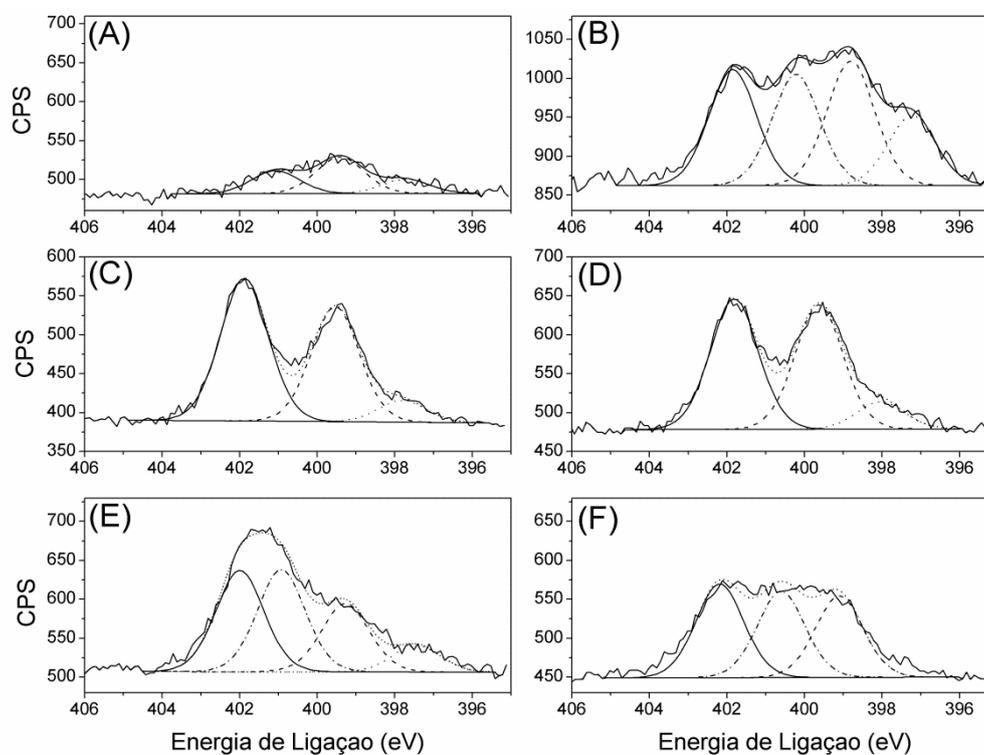


Figura 24. Espectros XPS da região N 1s das amostras de catalisadores Ru/**A0** (A), Ru/**B1** (B), Ru/**M2** (C), Ru/**M3** (D), Ru/**B3** (E) e Ru/**B4** (F). Na figura são mostradas as componentes obtidas após deconvolução do sinal para as diferentes espécies de nitrogênio presentes.

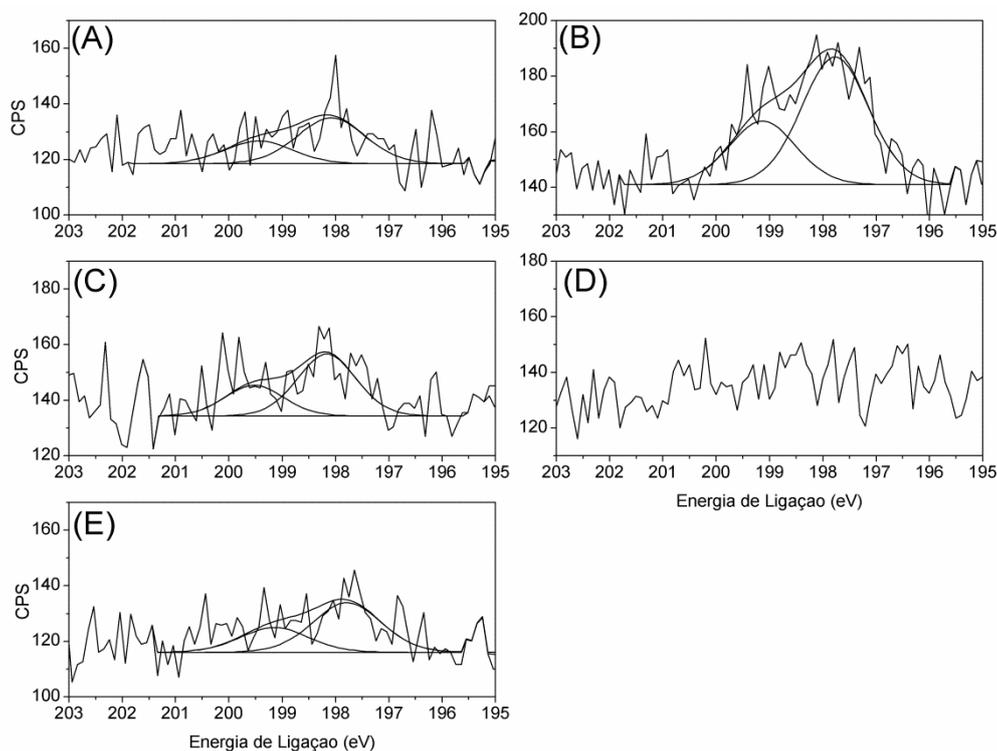


Figura 25. Espectros XPS da região do sinal Cl 2p das amostras de suportes **A0** (A), **B1** (B), **B2** (C), **B3** (D) e **B4** (E). Na figura são mostradas as componentes obtidas após deconvolução do sinal (Cl 2p_{1/2} e Cl 2p_{3/2}).

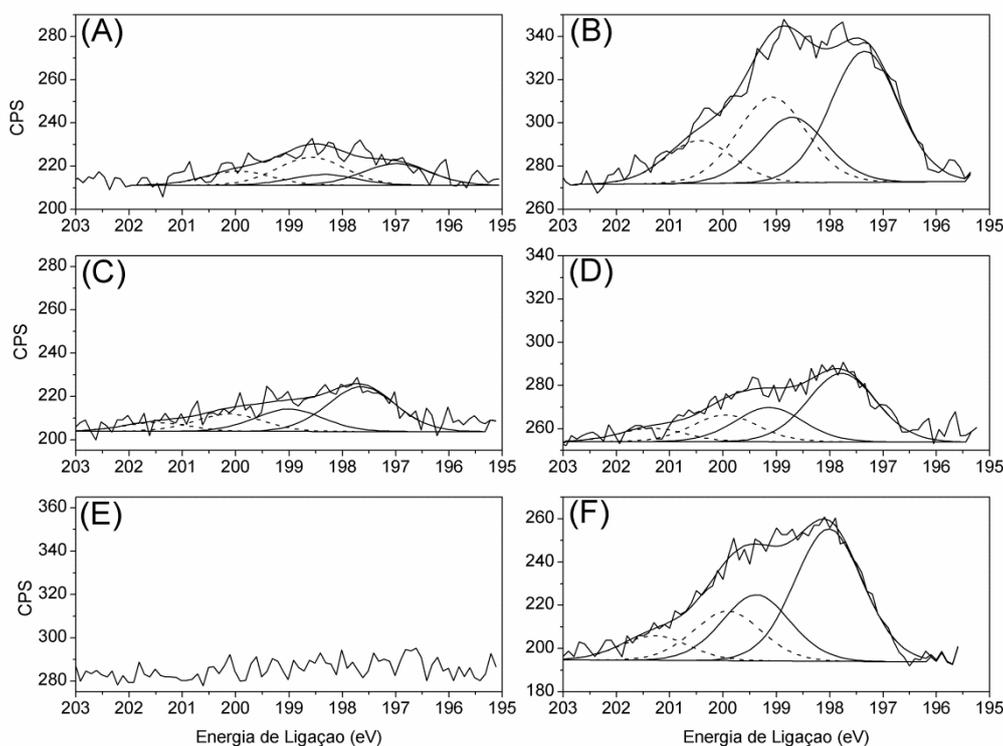


Figura 26. Espectros XPS da região Cl 2p das amostras de catalisadores **Ru/A0** (A), **Ru/B1** (B), **Ru/M2** (C), **Ru/M3** (D), **Ru/B3** (E) e **Ru/B4** (F). Na figura são mostradas as componentes obtidas após deconvolução do sinal (Cl 2p_{1/2} e Cl 2p_{3/2}) para as diferentes espécies de cloro presentes.

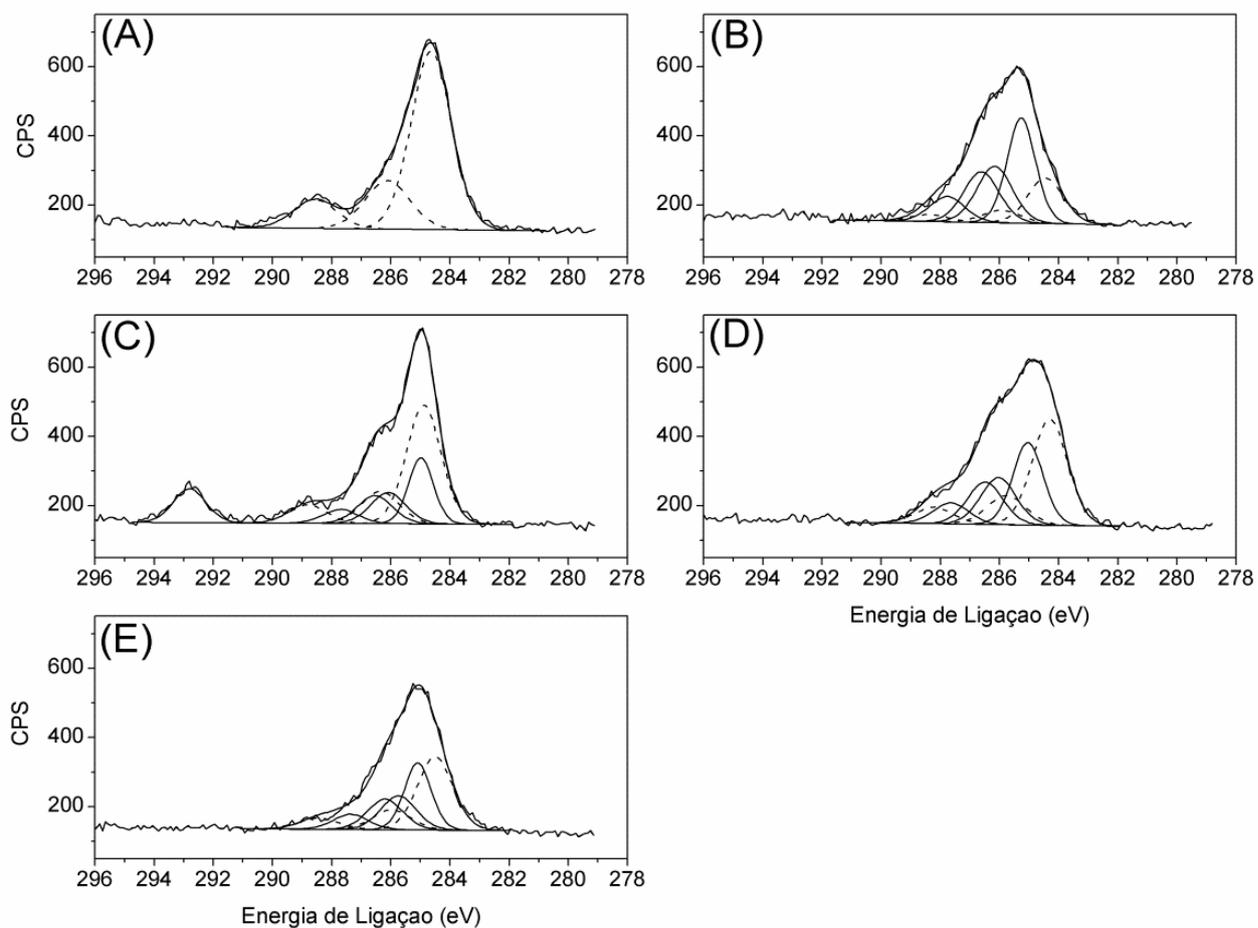


Figura 27. Espectros XPS da região do sinal C 1s das amostras de suportes **A0** (A), **B1** (B), **B2** (C), **B3** (D) e **B4** (E). Na figura são mostradas as componentes obtidas após deconvolução do sinal para as diferentes espécies de carbono presentes.

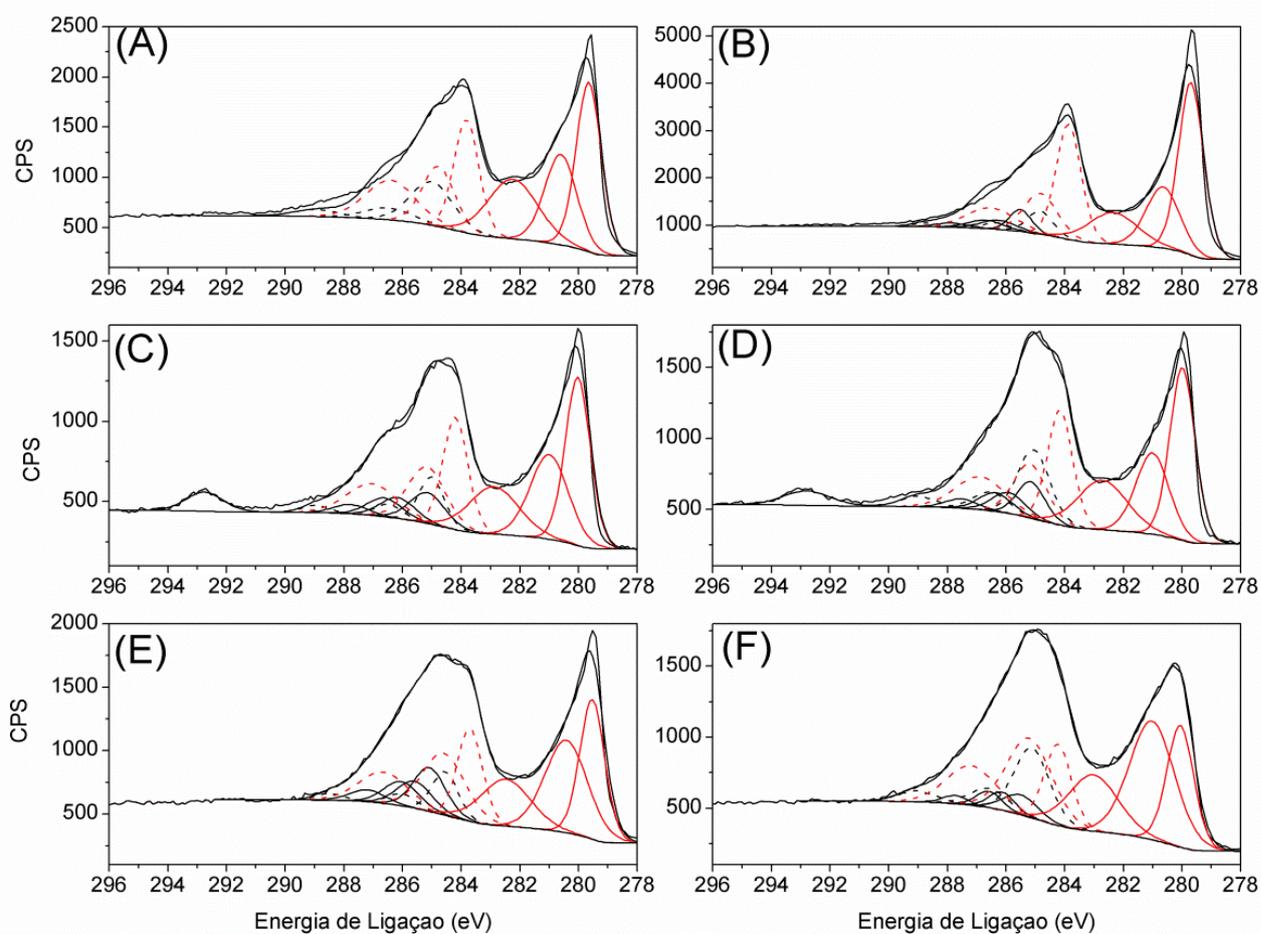


Figura 28. Espectros XPS da região C 1s/Ru 3d das amostras de catalisadores Ru/A0 (A), Ru/B1 (B), Ru/M2 (C), Ru/M3 (D), Ru/B3 (E) e Ru/B4 (F). Na figura são mostradas as componentes obtidas após deconvolução do sinal para as diferentes espécies de carbono e rutênio (Ru 3d_{3/2} e Ru 3d_{5/2}) presentes. As escalas das ordenadas foram adaptadas para facilitar a visualização.

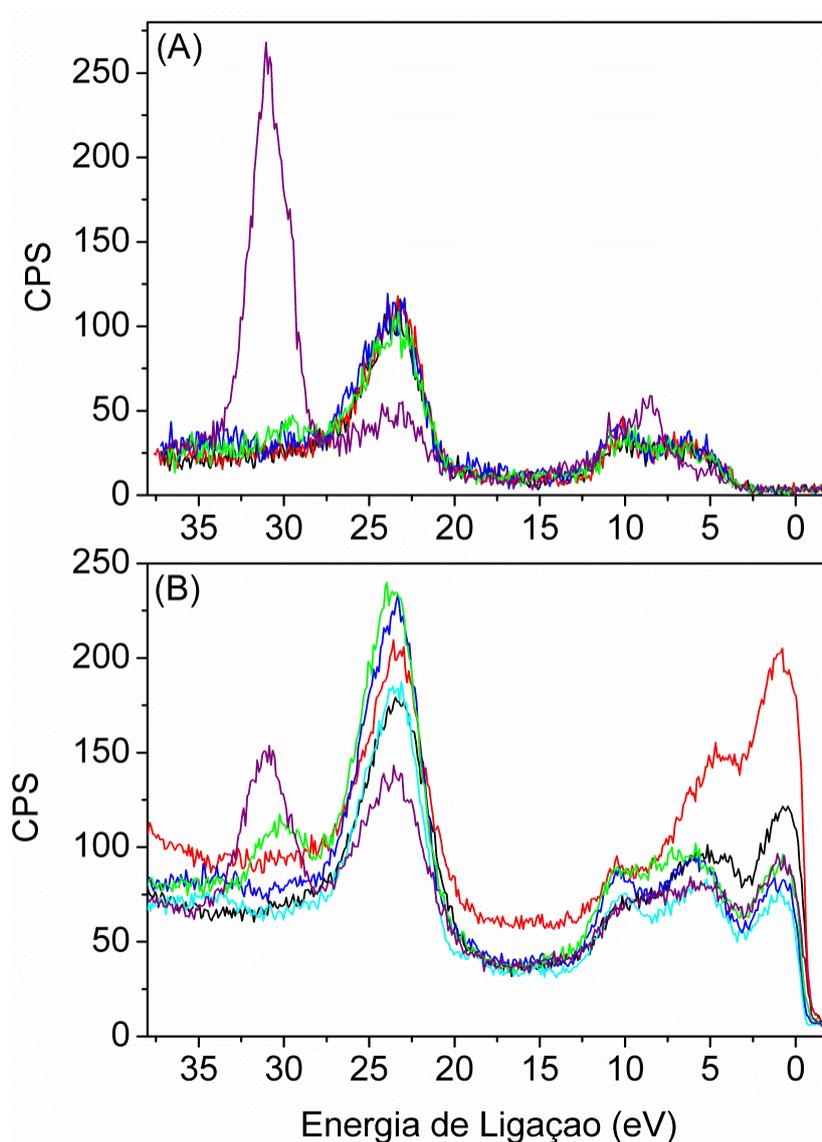


Figura 29. Espectros XPS da região da Banda de Valência dos suportes (A, em preto **A0**, em vermelho **B1**, em azul forte **B2**, em verde **B3** e em lilás **B4**) e catalisadores sintetizados (B, em preto Ru/**A0**, em vermelho Ru/**B1**, em azul claro Ru/**M2**, em azul forte Ru/**B2**, em verde Ru/**B3** e em lilás Ru/**B4**).